Institut für Elektronenmikroskopie am Fritz-Haber-Institut
der Max-Planck-Gesellschaft

Energieübertragung zwischen Rekombinationszentren des Mn, Fe, Co, Ni und Cu bei der Elektrolumineszenz von ZnS-Leuchtstoffen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von
Reinhold Moser
aus Weißenburg / Bayern

Berlin 1966

ENERGIEÜBERTRAGUNG
ZWISCHEN REKOMBINATIONSZENTREN DES Mn, Fe, Co, Ni UND Cu
BEI DER ELEKTROLUMINESZENZ VON ZnS-LEUCHTSTOFFEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von
Reinhold Moser
aus Weißenburg/Bay.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

1. Referent: Prof. Dr. E. RUSKA
2. Referent: Prof. Dr. H. LASSEN
3. Referent: Prof. Dr. I. BROSER

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Januar 1966
Tag der Promotion: 18. 2. 66

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1961 bis Juli 1964 im Institut für Elektronenmikroskopie am FRITZ-HABER-Institut der MAX-PLANCK-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. RUSKA, der die Arbeit leitete, sowie der MAX-PLANCK-Gesellschaft, die die sachlichen und finanziellen Mittel bereitstellte, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Besonders danken möchte ich den Herren Prof. Dr. I. BROSER und Dr. H.-E. GUMLICH für klärende Diskussionen und wertvolle Ratschläge beim Anfertigen der Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546527_0069

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1	EINLEITUNG	5
11	Die energetische Struktur der Kristallphosphore	6
12	Mögliche Mechanismen der Elektrolumineszenz	7
2	PROBLEMSTELLUNG	11
21	ZnS-Leuchtstoffe mit Rekombinationszentren der Elemente der Eisengruppe	11
22	Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit	14
3	DIE EXPERIMENTELLE ANORDNUNG	16
31	Der Aufbau des Leuchtkondensators	16
32	Die Meßapparatur	17
	321 Die Erzeugung der Wechselfelder	18
	322 Die lichtoptischen Elemente	18
	323 Die Untersuchung zeitlich veränderlicher Vorgänge	19
	324 Messungen bei verschiedenen Temperaturen	20
4	DIE PRÄPARATION FELDEMPFINDLICHER ZnS-LEUCHTSTOFFE	21
41	Die verwendete Präparationsmethode	22
42	Zur Steuerung des gleichzeitigen Einbaus von Cu-Störstellen mit blauer und grüner Lumineszenz	25
43	Zur Kristallchemie der Cu-Störstellen	28
5	DIE EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE	31
51	Die untersuchten Leuchtstoffe; Emissionsspektren	31
52	Messungen der Elektrolumineszenz in Abhängigkeit von der Kondensatorspannung	33
	521 Eigenschaften der Leuchtstoffe ohne Zusatz von Fe, Co und Ni	34
	522 Der Einfluß von Rekombinationszentren der Eisengruppenelemente auf die Spannungscharakteristika	36
	523 Die Spannungsabhängigkeiten der Strahlungsstärkeverhältnisse	43
	524 Der Einfluß der Feldfrequenz und der Temperatur auf die Spannungsabhängigkeiten der Modifikationsfaktoren und Strahlungsstärkeverhältnisse	45

Seite

53 Messungen der Elektrolumineszenz in Abhängigkeit von der Feldfrequenz 46

531 Eigenschaften der Leuchtstoffe ohne Zusatz von Fe, Co und Ni 47

532 Der Einfluß von Rekombinationszentren der Eisengruppenelemente auf die Frequenzcharakteristika 48

533 Die Frequenzabhängigkeiten der Strahlungsstärkeverhältnisse und ihre Beeinflussung durch Löschzentren 53

534 Der Verstärkungseffekt bei Co-Dotierung 56

535 Der Einfluß der Temperatur auf die Frequenzabhängigkeiten der Modifikationsfaktoren und Strahlungsstärkeverhältnisse 58

54 Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Elektrolumineszenzstrahlungsstärke 64

541 Die Leuchtwellen der Elektrolumineszenz Fe-, Co- und Ni-haltiger ZnS-Phosphore 65

542 Das Anklingen der Elektrolumineszenz Fe-, Co- und Ni-haltiger ZnS-Phosphore 68

6 DISKUSSION UND INTERPRETATION DER ERGEBNISSE 72

61 Der Energietransport zwischen verschiedenartigen Störstellen durch elektronische Umlagerungsprozesse 72

611 Die Störstellenwechselwirkung bei Feldanregung 73

612 Reaktionskinetik der Störstellenwechselwirkung bei Feldanregung 75

613 Diskussion der abgeleiteten Beziehung für das Rekombinationsverhältnis 79

62 Vergleich zwischen Theorie und Experiment 84

621 Die integrierenden Messungen der Elektrolumineszenz 84

622 Der Einfluß des Killergehaltes auf die Emissionsspektren 88

623 Die Bestimmung reaktionskinetischer Konstanten 90

63 Der Haftstellencharakter der Fe-, Co- und Ni-Zentren 95

64 Eine Bemerkung zur Stoß-Ionisations-Anregung 99

7 ZUSAMMENFASSUNG 101

8 LITERATUR 104

LEBENSLAUF 107

1 EINLEITUNG

Unter L u m i n e s z e n z versteht man nach WAWILOW[1] "die zusätzliche, zur Temperaturstrahlung hinzutretende Strahlung eines Körpers von endlicher Dauer, die wesentlich größer als die Periode der Lichtschwingungen ist" (ca. 10^{-15} sec). Diese Definition grenzt die Lumineszenzemission einerseits von der Temperaturstrahlung und andererseits von den Strahlungsarten außerhalb des thermischen Gleichgewichtes, die praktisch trägheitslos verlaufen, streng ab.

Lichtemissionsvorgänge an lumineszenzfähigen Substanzen ("Leuchtstoffe", "Phosphore", "Luminophore") können durch genügend energiereiche Photonen- oder Korpuskularstrahlung, durch chemische Reaktionen oder durch die Wirkung elektrischer Felder angeregt werden.

Die Verwendung e l e k t r i s c h e r F e l d e r zur Untersuchung der Leuchteigenschaften von Phosphoren hat mit den Arbeiten von GUDDEN und POHL[2] (1920) Eingang in die Lumineszenzphysik gefunden. An strahlungserregten Leuchtstoffen zeigte sich dabei eine kurzzeitige Erhöhung der Lumineszenzstrahlungsstärke, wenn während der stationären Anregung oder auch nach Beendigung der Bestrahlung ein elektrisches Gleich- oder Wechselfeld eingeschaltet wurde. Permanente Schwächung und Verstärkung der Photolumineszenz geeigneter Leuchtstoffe für die gesamte Dauer der Feldeinwirkung gelang DECHENE[3] (1935) bzw. G. und M. DESTRIAU[4] (1954). Der spezielle Fall, einen Phosphor allein durch Anlegen eines elektrischen Feldes zur Lumineszenz zu erregen, wurde in zwei verschiedenen Formen von LOSSEW[5] (1923) an SiC-Einkristallen sowie von G. DESTRIAU[6] (1936) an mikrokristallinen Zinksulfiden zum erstenmal verwirklicht. Man bezeichnet diesen Effekt, der durch eine direkte Umwandlung elektrischer Energie in Strahlung charakterisiert ist, als E l e k t r o l u m i n e s z e n z . An Leuchtstoffpulvern tritt im Gegensatz zu Einkristallen ein Dauerleuchten nur dann auf, wenn mit Wechselfeldern angeregt wird. Eine ausführliche Darstellung der Feldeffekte der Lumineszenzphysik geben z.B. die Monographien von MATOSSI[7], HAHN[8], HENISCH[9] und IVEY[10].

11 Die energetische Struktur der Kristallphosphore

Als Grundlage für die modernen Vorstellungen über den Lumineszenzmechanismus und für die Beschreibung der energetischen Verhältnisse in Kristallphosphoren dient das auf der Quantenmechanik des Festkörpers basierende B ä n d e r m o d e l l . Es ist auf die Physik der Kristallphosphore, zu deren typischen Vertretern die Zinksulfide gehören, zuerst von BLOCHINZEW[11] (1934), SCHÖN[12] (1938) und RIEHL[13] (1939) übertragen worden.

Um das Energiespektrum der Elektronenzustände in einem Kristall zu erhalten, müssen die Wechselwirkungen aller Kerne und Elektronen berücksichtigt werden. Die komplizierten mathematischen und physikalischen Probleme dieser Aufgabe zwingen jedoch zu einer Reduktion des Vielkörperproblems auf Ein-Elektron-Näherungen und zur Annahme ruhender Kerne (z.B.[1]). Die SCHRÖDINGER-Gleichung liefert unter diesen Vereinfachungen für ein Elektron im periodischen Gitterpotential eines Idealkristalls Energieeigenwerte, die quasikontinuierliche Bänder bilden. Die Verteilung der Energieniveaus auf die Bänder entsteht aus den diskreten Energiezuständen isolierter Atome, die infolge der Wechselwirkung aller Gitterbausteine aufgespalten werden. Daher umfaßt jedes Band so viele Terme, wie der Kristall Gitterbausteine enthält. Im thermischen Gleichgewicht verteilen sich die Elektronen nach einer FERMI-Funktion über die Zustände verschiedener Energie.

Von den Bändern, die bei Halbleitern (und Isolatoren) durch verbotene Zonen möglicher Energiezustände der Elektronen getrennt sind, interessieren für die Diskussion der Verhältnisse bei der Lumineszenz lediglich zwei: das bei der Temperatur des absoluten Nullpunkts oberste mit Elektronen voll besetzte Band (V a l e n z b a n d) sowie das darüberliegende unterste leere Band (L e i t u n g s b a n d) . Der energetische Abstand zwischen beiden Bändern ist durch die Minimalenergie gegeben, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Valenz- in das Leitungsband zu heben. Sie beträgt für ZnS bei Zimmertemperatur etwa 3,7 eV.

Bei Kristallphosphoren ist die Lumineszenzfähigkeit in der Regel an den Einbau geeigneter Fremdsubstanzen (A k t i v a t o r e n) geringer Konzentration in das Grundgitter gebunden.

Das Energiespektrum eines in seiner räumlichen Periodizität gestörten Gitters ist dadurch ausgezeichnet, daß die den Störstellen (Fremdsubstanzen, Kristallbaufehler) zuzuordnenden diskreten Energieniveaus aus den Bändern in die verbotene Zone austreten. Nach SCHOTTKY und STÖCKMANN[14] werden nach dem Umladungscharakter einer Störstelle A k z e p t o r e n (negativ ⟷ neutral) und D o n a t o r e n (positiv ⟷ neutral) unterschieden. Als quasineutral für eine Substitutionsstörstelle ist der Ladungszustand des durch ein Fremdion ersetzten Gitterions anzusehen. Im ZnS führen z.B. die einwertigen Aktivatormetalle Cu^+, Ag^+, Au^+ (auf Zn^{2+}-Platz*)) als Akzeptoren zu Störtermen über dem Valenzband und bilden metastabile H a f t s t e l l e n f ü r D e f e k t e l e k t r o n e n des Valenzbandes. Dagegen rufen z.B. die als Koaktivatoren bekannten einfach-negativ geladenen Halogenionen (auf S^{2-}-Platz*)) Donatorterme unter dem Leitungsband hervor, die Anlaß zu metastabilen H a f t s t e l l e n f ü r E l e k t r o n e n des Leitungsbandes geben. Aus Neutralitätsgründen werden in zweiatomigen Gittern Akzeptoren und Donatoren in etwa gleicher Konzentration eingebaut.

BROSER und BROSER-WARMINSKY[15] sowie ROSE[16] dehnten den Bereich, innerhalb dessen sich die Ladungsträger im thermischen Gleichgewicht befinden, auch auf die zu einem Energieband gehörenden S t ö r t e r m e aus. Die Verteilung der Ladungsträger über die Zustände verschiedener Energie in jedem der beiden Termsysteme Valenzband/Akzeptoren und Leitungsband/Donatoren unterliegt der FERMI-Statistik.

12 Mögliche Mechanismen der Elektrolumineszenz

Im Bändermodell der Festkörper lassen sich die wichtigsten Vorgänge bei der L u m i n e s z e n z a n r e g u n g und - e m i s s i o n folgendermaßen verstehen (Bild 1):

*) Tatsächlich ist die Bindung im ZnS nur teilweise (wenn auch vorwiegend) heteropolar.

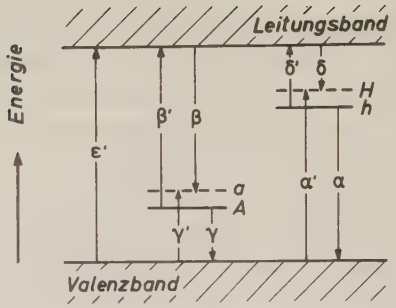

Bild 1:

Termschema eines gestörten Kristallphosphors nach RIEHL-SCHÖN

(ausgezogen und unterbrochen dargestellte Terme berücksichtigen die FRANCK-CONDON-Verschiebung zwischen nicht angeregten und angeregten Niveaus)

Durch geeignete Energiezufuhr, die im Prinzip optisch, thermisch oder elektrisch erfolgen kann, werden Elektronen entweder aus dem Valenzband (Grundgitteranregung ε') oder aus diskreten Störtermen A des Valenzbandes (Ausläuferanregung β') unter Zurücklassung von Defektelektronen in ein Niveau des Leitungsbandes gehoben. Die Rekombinationen der Ladungsträger über β führen zu Strahlungsemission. Da nach einer quantenmechanischen Auswahlregel Band-Band-Rekombinationen unwahrscheinlich sind, erlaubt bei Grundgitteranregung erst der Locheinfang γ durch den Aktivator A den Emissionsprozeß. Optische Übergänge β auf dem Umweg über Haftstellen H (δ und δ') finden zeitlich verzögert statt und bewirken Phosphoreszenz. Rückkehr in den Grundzustand ist auch möglich durch direkte Rekombinationen α zwischen Haftstellen und Valenzband, jedoch werden diese vielfach als strahlungslos angesehen. Sofern Ausläuferanregung vorliegt, sind solche Prozesse erst an die Befreiung des im Aktivator A gehafteten Defektelektrons gebunden (Übergang γ'). Stets strahlungslos verlaufen die mit Phononenwechselwirkung mit dem Gitter verknüpften Übergänge γ und δ zwischen Bändern und zugehörigen Störtermen. Die Umkehrungen dieser Prozesse erfolgen in der Regel thermisch und sind für Temperaturlöschung der Lumineszenz (Übergang γ') bzw. für Thermolumineszenz (Übergang δ') verantwortlich. Die Energie für den Übergang α' kann jedoch thermisch normalerweise nicht aufgebracht werden.

Photo- und Elektrolumineszenz unterscheiden sich offenbar nicht durch den E m i s s i o n s a k t , da z.B. derselbe Phosphor bei Strahlungs- und Feldanregung die gleichen Banden emittiert und zusätzliche Infrarotbestrahlung sich in analoger Weise

durch Stimulierung der Lumineszenz bemerkbar macht. Jedoch eignen sich nicht alle Leuchtstoffe, die gute Photolumineszenz zeigen, auch für die Anregung mit elektrischen Feldern. Außerdem wird im Gegensatz zur Photolumineszenz, die einen Volumeneffekt darstellt, Elektrolumineszenz nur an einzelnen Punkten oder Linien im Leuchtstoffkristallit beobachtet. Es gilt heute als gesichert (Abschnitt 4), daß an Korngrenzen und Gitterbaufehlern abgeschiedene l e i t e n d e oder h a l b l e i t e n d e g i t t e r f r e m d e P h a s e n eine entscheidende Rolle für die Einleitung und beim Ablauf der Elektrolumineszenzprozesse spielen, weil sie die Erzeugung angeregter Ladungsträger ermöglichen.

Eine einheitliche Theorie zur Deutung der Elektrolumineszenz von ZnS-Phosphoren, in die sich alle beobachteten Erscheinungen widerspruchsfrei einordnen lassen, konnte bisher nicht aufgestellt werden. Unter den vorgeschlagenen möglichen Mechanismen stehen nach den heutigen Vorstellungen im wesentlichen drei zur Diskussion:

(1) Nach der S t o ß - I o n i s a t i o n s - T h e o r i e (DESTRIAU[17], CURIE[18], PIPER und WILLIAMS[19], ZALM[20]) werden zunächst in Zonen überhöhter Feldstärke (etwa Cu/ZnS- oder Cu_xS_y/ZnS-Grenzschichten) unter der Wirkung des Feldes Primärelektronen befreit. Dieser Prozeß kann durch innere Feldemission aus Donatorniveaus oder durch Tunneleffekt aus der (halb-) leitenden Phase in den Phosphor erfolgen. Sofern eine genügend große Feldstärke und mittlere freie Weglänge zur Erlangung der nötigen kinetischen Energie zur Verfügung steht, vermögen die Primärelektronen Aktivatorzentren durch Stoßprozesse zu ionisieren. Die sich ausbildende Elektronenwolke wandert unter der Wirkung des anliegenden elektrischen Feldes in das der positiven Elektrode zugewandte Randgebiet des Kristallits und kehrt erst nach dem Feldwechsel in das Anregungsgebiet zurück, wo die Emissionsprozesse stattfinden. Ein verfeinertes Stoß-Ionisations-Modell, das neuesten experimentellen Ergebnissen Rechnung trägt, wurde kürzlich von FISCHER[21] diskutiert.

(2) Für den Mechanismus der L a d u n g s t r ä g e r i n j e k t i o n (THORNTON[22]) sind die wirksamen Elemente im

ZnS-Elektroluminophor Sperrschichten von p-n-Charakter. Es wird vermutet, daß leitende oder halbleitende Einschlüsse (Cu-Anreicherungen an Kristallbaufehlern) mit p-n-Übergängen in Serie geschaltet sind und ohmschen Kontakt mit n-ZnS auf der einen, p-ZnS auf der anderen Seite geben. Polung in Flußrichtung treibt Minoritätsträger gegen die Potentialschwellen, wobei Elektronen in p-leitende, Löcher in n-leitende Phosphorbereiche injiziert und letztere von nicht ionisierten Aktivatorstörstellen eingefangen werden. Die Rekombinationen der Majoritätsträger in den ionisierten Zentren führen zur Strahlungsemission. Dieses Modell wird besonders durch die Beobachtung THORNTONs gestützt, daß auch für ZnS(Cu)-Elektroluminophore bei Wechselfeldanregung die Strom-Spannungs-Charakteristika der typischen Abhängigkeit für in Flußrichtung geschaltete Sperrschichten folgen.

(3) Die Annahme von b i p o l a r e r F e l d e m i s s i o n an leitenden oder halbleitenden linienförmigen Einschlüssen (FISCHER[21]) wurde durch mikroskopische Untersuchungen der Form der lokalen emittierenden Linien nahegelegt. Unter der Wirkung des anliegenden Feldes werden gleichzeitig Elektronen und Löcher aus entgegengesetzten Enden der nadelförmigen Einschlüsse in den umgebenden Phosphor feldemittiert. Die injizierten Defektelektronen werden dabei schnell von nicht ionisierten Aktivatorstörstellen gehaftet, während die Elektronen quasifrei bleiben. Lichtemission tritt erst nach einer halben Periodendauer auf, wenn die Leitungselektronen in die Gebiete mit ionisierten Lumineszenzzentren zurückkehren und weitere Elektronen an der Seite der positiven Raumladung feldemittiert werden. Die Nachlieferung neuer Ladungsträger geschieht thermisch im Inneren der linienförmigen Einschlüsse. Diese können aus Cu oder Cu-reichen Sulfiden bestehen und sich z.B. an Versetzungslinien oder Grenzflächen mit kubischer und hexagonaler Modifikation des ZnS ausbilden.

Es ist nicht auszuschließen, daß beim Ablauf der Elektrolumineszenzprozesse gleichzeitig mehrere der vorgeschlagenen Mechanismen zur Deutung der Feldanregung von Phosphoren beteiligt sind (z.B.[23]).

2 PROBLEMSTELLUNG

21 ZnS-Leuchtstoffe mit Rekombinationszentren der Elemente der Eisengruppe

Phosphore mit Zusätzen von Elementen der E i s e n g r u p p e des Periodischen Systems (Fe, Co, Ni) zeigen eine Reihe von Eigenschaften, die geeignet erscheinen, weiteren Einblick in die Natur der Lumineszenzprozesse zu geben. Diese Metalle gehören den Übergangselementen mit nicht abgeschlossener 3d-Schale an. Sie werden als zweiwertige Ionen quasineutral auf Zn-Plätzen in das Kristallgitter eingebaut[24].

Untersuchungen an s t r a h l u n g s e r r e g t e n Phosphoren haben typische Einflüsse der Eisengruppenelemente z.B. auf die Abhängigkeit der Lumineszenzstrahlungsstärke von der Anregungsintensität, das Quenching bei Infrarotbestrahlung, das An- und Abklingen der Lumineszenz, die Gloweigenschaften und auf die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz aufgedeckt[25-35]. Das auffallendste Merkmal ist eine Herabsetzung der Lumineszenzausbeute durch die Dotierung mit Elementen der Eisengruppe, die bereits bei Konzentrationen wirksam werden kann, die klein sind gegen die der Aktivatoren, über welche die strahlenden Rekombinationen verlaufen (etwa 10^{-6} g/g ZnS). Man spricht daher von Fe, Co und Ni auch als der Gruppe der K i l l e r e l e m e n t e. Wie die Photolumineszenzuntersuchungen von ARPIARIAN[28,32] an ZnS(Cu) und ZnS(Au), von GERGELY[33] an ZnS(Ag) sowie die Elektrolumineszenzuntersuchungen von GOLDBERG[36] gezeigt haben, kann darüberhinaus ein mit der Killerwirkung konkurrierender Verstärkungseffekt dieser Elemente existieren, der aber nur auf einen Bereich sehr geringer Konzentration an Killerstörstellen begrenzt zu sein scheint.

Auch bei F e l d a n r e g u n g machen sich die Eisengruppenelemente durch eine Auslöschung der Emission bemerkbar. Im einzelnen berichteten LEHMANN[37] und GOLDBERG[36], daß als Folge des Einbaus von Killerzentren eine superlineare Abhängigkeit der Strahlungsstärke von der Feldfrequenz an Stelle der normalerweise

beobachteten Linearität auftritt. Eine entsprechende Erscheinung wird bei der Photolumineszenz wahrgenommen, wenn man die Anregungsintensität variiert[26]. Dagegen scheint der funktionale Zusammenhang für die Spannungscharakteristika der Elektrolumineszenz (von der Emissionsabnahme abgesehen) nicht beeinflußt zu werden. Eine Vereinfachung der Leuchtwellen (Abschnitt 54) von ZnS(Cu)-Elektroluminophoren durch die Dotierung mit Co und Ni beschrieb GOLDBERG[36].

Zur Erklärung der Natur der Killerstörstelle ist schon frühzeitig vorgeschlagen worden, Fe, Co und Ni als hoch in der verbotenen Zone des Bändermodells liegende Aktivatoren mit langwelliger Emission und die Leuchtstoffe mit Killern als Mehrbandenphosphore anzusehen[38,39]. Emissionsbanden im roten (Fe), nahen infraroten (Ni) und mittleren infraroten (Co) Spektralbereich für ZnS konnten tatsächlich gefunden werden[33,40]. Zweifel an dieser Vorstellung sind entstanden, nachdem das Verhalten solcher Leuchtstoffe unter Photoanregung reaktionskinetisch von WISE und KLASENS[41] untersucht worden ist. Diese Autoren konnten den von KLASENS und Mitarbeitern[25] gefundenen Zusammenhang zwischen Ausbeute und Strahlungsstärke von Co-dotierten ZnS-Phosphoren nur deuten unter der Annahme, daß der Rekombinationskoeffizient für den Übergang eines Leitungselektrons in das angeregte Killerniveau wesentlich größer ist als für den Übergang in den angeregten Aktivator. Das widersprach sehr den Resultaten von NAIL, URBACH und PEARLMAN[26]. Um die für ihre Ni-dotierten Leuchtstoffe charakteristische superlineare Strahlungsstärke- bzw. Ausbeuteabhängigkeit von der Anregungsintensität quantitativ erklären zu können, vertraten NAIL und Mitarbeiter sowie in einer verfeinerten Theorie ROBERTS und WILLIAMS[27] die Ansicht, daß die Killer als (tiefliegende) Elektronenhaftstellen aufzufassen sind. Für den Haftstellencharakter (wenigstens des Co) sprechen auch einige andere Ergebnisse, etwa das Auftreten von Co-Glowmaxima[30,35] und die recht gute Übereinstimmung der Abklingkurven der Emission Co-haltiger Leuchtstoffe mit der Theorie von KLASENS und WISE[42] über das Lumineszenzabklingen von Phosphoren des ZnS-Typs mit einer Aktivatoren- und einer Haftstellenart. Die Killerwirkung wird dabei durch nichtoptische Rekombinationen von Ladungsträgern

zwischen Haftstellen und Valenzband beschrieben, die den strahlenden Übergängen über die Aktivatorzentren verloren gehen. Wie für die Störstellenwechselwirkung in Mehrbandenphosphoren[38,39] (Abschnitt 6) kommt auch für diese Prozesse der thermischen Befreiung von Defektelektronen aus ionisierten Aktivatorzentren und dem Transport der Löcher zu den Killerstörstellen über das Valenzband entscheidende Bedeutung zu. Auf der Vorstellung, daß die strahlungslosen Übergänge zwischen Haftstellen und Valenzband stattfinden, hat auch SCHÖN[43] Deutungen bekannter, für killerhaltige Leuchtstoffe gefundener experimenteller Resultate geben können.

Neuere Arbeiten enthalten Hinweise dafür, daß die Zentren der Eisengruppenelemente sowie der Killermechanismus weit komplizierter sind. Da z.B. Elektronen aus Co-Haftstellen durch Strahlung der Wellenlänge 365 nm in das Leitungsband angeregt werden können, hat KRÖGER (s. HOOGENSTRAATEN[34]) die Vorstellungen über die C o - S t ö r s t e l l e folgendermaßen präzisiert: Es wird vorausgesetzt, daß die gefüllte Co-Elektronenhaftstelle eine effektiv-negative Ladung im Gitter trägt (Co^{-}_{eff}) wie auch die Aktivatoren Cu, Ag, Au im nicht angeregten Zustand. Sie ruft nach KRÖGER daher z u s ä t z l i c h ein Energieniveau in der verbotenen Zone durch Anheben eines besetzten Terms $S^{-}_{eff}(Co^{-}_{eff})$ des Valenzbandes hervor. Dieser Term kann durch Anregung eines Elektrons in das Leitungsband (Deutung der erwähnten Absorptionsbande bei 365 nm) oder durch Locheinfang aus dem Valenzband (Deutung der Lumineszenzauslöschung) in einen instabilen angeregten Zustand $S(Co^{-}_{eff})$ übergehen. Der spontane Rekombinationsprozeß $Co^{-}_{eff} \longrightarrow S(Co^{-}_{eff})$ bildet den quasineutralen Grundzustand der Co-Haftstelle zurück. Die dabei frei werdende Energie bringt möglicherweise das Co-Ion in einen seiner charakteristischen angeregten Zustände, was schließlich zur infraroten Emission des Co führen würde. Ein entsprechender Mechanismus ist auch für das Entstehen der Mn-Lumineszenz angenommen worden[44,45].

Während danach C o als Elektronenhaftstelle der Umladung minus $\longleftrightarrow$ neutral unterliegt, haben Elektronenspinresonanzmessungen von TITLE[46] ergeben, daß bei der Anregung von ZnS-Systemen mit F e - Dotierung Fe^{3+}-Ionen neben Fe^{2+}-Ionen vorliegen (Umladung positiv $\longleftrightarrow$ neutral). Davon ausgehend macht JAFFE[47] für

die rote Fe-Lumineszenz den Einfang eines Leitungsbandelektrons durch einen angeregten Zustand $(Fe^{3+})^*$ des Fe^{3+}-Ions und nachfolgendem Übergang unter Strahlungsemission in den Grundzustand verantwortlich. Außerdem hält JAFFE strahlungslose Rekombinationen entweder zwischen Fe^{2+}-Niveaus oder zwischen $(Fe^{3+})^*$-Niveaus und dem Valenzband für denkbar. Die dabei frei werdende Energie wird in Form von Phononen an das Kristallgitter abgegeben.

22 Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Der Elektrolumineszenzmechanismus bei Wechselfeldanregung ist mit einer periodischen räumlichen Trennung der bei der Anregung frei gemachten Elektronen und Defektelektronen verbunden. Da deshalb die Emission zeitlich verzögert erfolgt, bietet die Feldanregung von Leuchtstoffen einen Zugang zur Untersuchung von Lumineszenzphänomenen, bei denen dem Emissionsakt langsame Umlagerungsprozesse von Ladungsträgern zwischen verschiedenartigen Störstellen im Kristall vorangehen. Durch die Wahl der Feldfrequenz kann die Dauer der Trennung der Ladungsträger in weiten Bereichen variiert werden, so daß die Aufnahme der Frequenzcharakteristika der Emission einen Einblick in den zeitlichen Ablauf der elektronischen Umlagerungsprozesse gibt. Die Messung der Elektrolumineszenz als Funktion der mittleren Feldstärke läßt auf den Einfluß der Konzentration der freien Ladungsträger schließen. Gelingt es, die Umverteilungsprozesse durch Änderungen der Leuchtstofftemperatur zu steuern, so dürften Rückschlüsse auf die energetischen Lagen der beteiligten Niveaus im Bändermodell möglich sein.

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, welchen Einfluß die Dotierung von Leuchtstoffen mit Fe, Co und Ni auf die optischen Rekombinationsprozesse über die Aktivatoren bei der Feldanregung hat. Das Ziel war, in mikrokristallinen ZnS-Systemen die Energiewechselwirkung zwischen Leuchtzentren verschiedenen Typs und den Rekombinationszentren der Eisengruppenelemente in Abhängigkeit von der Stärke

und Frequenz des anregenden elektrischen Wechselfeldes, von der Temperatur und von der Konzentration an Fe-, Co- und Ni-Zusätzen zu verfolgen. Die teilweise noch uneinheitlichen Anschauungen über den Charakter der Killerstörstelle sowie über den Ablauf der Elektrolumineszenzanregungsprozesse sollten in diesem Zusammenhang überprüft werden. Dabei waren die experimentellen Arbeiten von LEHMANN[37] und GOLDBERG[36] über den Einfluß der Dotierung von Leuchtstoffen mit Elementen der Eisengruppe auf die Elektrolumineszenz nach drei Richtungen hin zu erweitern:

(1) Untersuchung von Elektroluminophoren, die gleichzeitig Emissionsbanden des Cu und des Mn zeigen, um die Wirkung der Killerdotierung auf unterschiedliche Rekombinationsprozesse zu beobachten und um die Störstellenwechselwirkung zwischen verschiedenartigen Leuchtzentren zu verfolgen;

(2) Ausdehnung der Messungen auf Temperaturen bis herab zu 78 ^{o}K, der Temperatur des siedenden Stickstoffs;

(3) Registrierung des Anklingens der Elektrolumineszenz von killerdotierten Leuchtstoffen während der ersten Perioden unmittelbar nach dem Einschalten des elektrischen Wechselfeldes.

3 DIE EXPERIMENTELLE ANORDNUNG

31 Der Aufbau des Leuchtkondensators

Um den Leuchtstoff einem elektrischen Feld auszusetzen, befand er sich in einer Kondensatoranordnung zwischen zwei ebenen Elektroden, von denen eine zur Beobachtung der emittierten Strahlung lichtdurchlässig war (Bild 2).

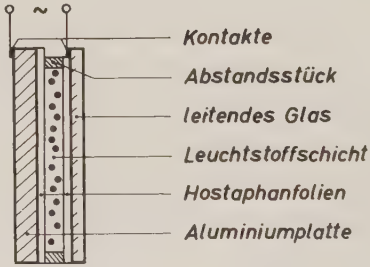

Bild 2:
Leuchtkondensator der verwendeten Bauart im Schnitt

Die Leuchtstoffschicht bestand aus einer Suspension des Phosphorpulvers in einem aushärtbaren Einbettungsmittel, dessen Aufgaben es waren, eine homogene Verteilung des Pulvers zu gewährleisten, die Schicht an den Elektroden haften zu lassen und Glimmentladungen auszuschließen. Als Einbettungsmedium wurde Araldit Bindemittel 103 mit Härter 951 (Fa. CIBA) verwendet. Es zeichnet sich im ausgehärteten, polymerisierten Zustand durch chemische Beständigkeit, gute Transparenz, hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit und eine relativ große Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon \approx 3{,}5$) aus, die wegen Erhöhung der mittleren Feldstärke in den Leuchtstoffkörnern erwünscht ist. Gegen die Elektroden war die Leuchtstoffschicht durch farblose Hostaphanfolie (Fa. KALLE) der Dicke 10µ isoliert, um die Möglichkeit von Ladungsträgerinjektionen aus den Elektroden zu eliminieren. Die Feldanregung erfolgte also stets unter Bedingungen des reinen DESTRIAU-Effektes. Eine definierte Schichtdicke wurde durch Verwendung von Abstandsstücken aus Glimmer erreicht.

Gewichtsverhältnis Araldit/Härter	8,8 ± 5 %
Gewichtsverhältnis Leuchtstoff/Binder	1,7 ± 5 %
Leuchtende Fläche	3,6 cm^2 ; 1,0 cm^2 *)
Leuchtschichtdicke	50 µ ± 10 %
Elektrodenabstand	80 µ ± 10 %
Kapazität	≈ 300 pF
Verlustwinkel tan δ	≈ $5 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 1: Einige Daten der Leuchtkondensatoren

Leitendes Glas, das nach einem von MCMASTER[48] angegebenen Verfahren hergestellt worden war, stellte die transparente Elektrode dar. Durch Aufsprühen einer wässerigen $SnCl_4$-Lösung (mit Spuren von $SbCl_3$) auf gewöhnliches Glas bei etwa 600 °C bildet sich infolge Hydrolyse auf der Glasoberfläche eine dünne SnO_2-Schicht mit Halbleitereigenschaften. Für so behandelte Gläser betrug der Oberflächenwiderstand über eine Strecke der Länge 1 cm im Mittel 200 Ω bei einer Transmissionsabnahme von etwa 15 %. Die entsprechende Leitfähigkeit reicht im verwendeten Feldfrequenzbereich aus, um Verfälschungen der Meßergebnisse zu vermeiden. Eine 2 mm dicke Aluminiumplatte diente als zweite Elektrode.

32 Die Meßapparatur

Es wurde eine Apparatur aufgebaut, die es erlaubte, die Elektrolumineszenzemission hinsichtlich der Strahlungsstärke der Leuchtstoffe sowohl i n t e g r a l , d.h. über die periodischen Schwankungen des Leuchtens zeitlich gemittelt, zu messen, als auch den z e i t l i c h e n V e r l a u f der Elektro-

*) Für Messungen mit Kryostat (Abschnitt 324)

lumineszenz im Rhythmus des anregenden Wechselfeldes zu verfolgen. Die Versuchsanordnung ist schematisch in Bild 3 wiedergegeben.

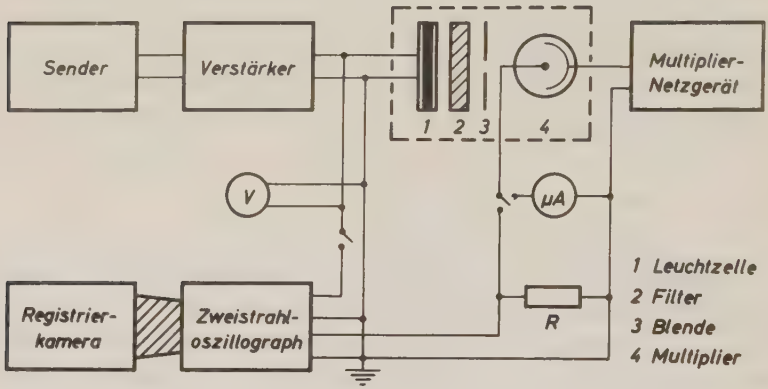

Bild 3: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

321 Die Erzeugung der Wechselfelder

Sinusförmige elektrische Wechselfelder genügender Stärke am Leuchtkondensator wurden mit einem RC-Generator (PHILIPS GM 2317) mit nachgeschaltetem Verstärker (KAMPHAUSEN SV 6) erzeugt. Die Feldfrequenz konnte mit dieser Anordnung im Bereich zwischen 30 Hz und 50 kHz variiert werden. Die Messung der Spannung im genannten Frequenzbereich erfolgte mit einem Röhrenvoltmeter (PHILIPS GM 6012) über einen Spannungsteiler.

322 Die lichtoptischen Elemente

Der Leuchtkondensator war zusammen mit den Elementen zur spektralen Zerlegung und Strahlungsstärkemessung der Elektrolumineszenz in einem lichtdichten Gehäuse untergebracht. Getrenn-

te Untersuchung des Verhaltens einzelner Emissionsbanden wurde durch die Verwendung von Interferenzdoppelbandfiltern (Fa. SCHOTT & GEN., Typ DAL) ermöglicht. Diese unterscheiden sich von Linienfiltern durch bessere Flankensteilheit der Transmissionskurven sowie größere Halbwertsbreite ($\approx$ 17 nm) bei etwa gleicher Maximaldurchlässigkeit ($\approx$ 35 %). Das bedeutet höhere Intensität der durchtretenden Strahlung bei besserer spektraler Reinheit, was insbesondere in Fällen der Messung an stark killerdotierten Phosphoren und bei schwacher Anregung erwünscht war.

Emissionsspektren im sichtbaren Bereich wurden aufgenommen mit Hilfe eines Interferenzverlauffilters (Fa. SCHOTT & GEN., Typ Veril S 200). Dieses stellt einen Filterstreifen dar, längs dessen sich die Farbe des durchgelassenen Lichtes in spektraler Reinheit kontinuierlich und annähernd linear ändert (Lineardispersion: 0,63 mm/nm). Halbwertsbreite und maximaler Transmissionsgrad sind im Verlaufbereich nahezu konstant.

Über einen Sekundärelektronenvervielfacher als Empfänger wurde das spektral zerlegte Licht in eine elektrische Meßgröße umgewandelt. Ein Netzgerät lieferte die notwendige Hochspannung. Die verwendeten Multipliertypen RCA 1P21 und RCA 6217 zeichnen sich durch große Empfindlichkeit, letzterer darüberhinaus durch annähernd wellenlängenunabhängige Empfindlichkeit im blauen und grünen Spektralbereich aus. Mißt man den Multiplierphotostrom mit einem Galvanometer, so ist dieser ein Maß für die zeitlich integrierte Strahlungsstärke.

323 Die Untersuchung zeitlich veränderlicher Vorgänge

Um die Elektrolumineszenz in ihrer Abhängigkeit von der Zeit zu verfolgen, wurde der Multiplierstrom über einen Arbeitswiderstand dem einen Ablenksystem eines Kathodenzweistrahloszillographen (TEKTRONIX 551) zugeführt. Auf dem zweiten System erfolgte die Registrierung der an die Leuchtzelle gelegten Spannung. Dadurch konnten auf dem Oszillographenschirm Anregung und Emission in ihrer zeitlichen Beziehung zueinander direkt beobachtet werden.

Zur photographischen Aufnahme der Oszillogramme stand eine Spezialkamera (ZEISS Registrierkamera PP 1021) zur Verfügung. Sie erlaubte einmal die Herstellung von Einzelaufnahmen von Vorgängen, die als "stehende Bilder" auf dem Oszillographenschirm dargestellt werden können, wie z.B. die Elektrolumineszenzstrahlungsstärke im stationären Zustand. Zum anderen konnten Laufaufnahmen zur Registrierung nicht periodischer zeitlicher Zustandsänderungen, wie Anklingvorgänge, durchgeführt werden. Es wurde dann bei abgeschalteter Zeitablenkung des Oszillographen gearbeitet, weil der Zeitmaßstab durch die Transportgeschwindigkeit des Films festgelegt wird. Die obere Frequenz f_{max} eines periodischen Vorgangs, die bei einer festen Filmgeschwindigkeit v dargestellt werden kann, ist nach $f_{max} = v/l$ durch diejenige Registrierlänge (Wellenlänge des Oszillogramms) l gegeben, die noch eine hinreichend gute Auflösung gewährleistet. Die Transportgeschwindigkeit konnte bei der einfacheren Ausführung der verwendeten Kamera in Stufen bis 380 cm/sec eingestellt werden, so daß bei einer Registrierlänge von 0,25 cm die Aufnahme periodischer Vorgänge bis etwa 1,5 kHz möglich war.

324 Messungen bei verschiedenen Temperaturen

Für Untersuchungen bei Temperaturen ober- und unterhalb der Zimmertemperatur befand sich die Leuchtzelle in einem Kryostaten, der in Höhe der leuchtenden Fläche der Zelle ein lichtdurchlässiges Fenster besaß. Die Leuchtzelle war an einer Heizpatrone befestigt und hatte keinen direkten Kontakt zum umgebenden Kühlmittel. Sie konnte bei entsprechender Heizung im Gleichgewicht Temperaturen annehmen, die im Bereich oberhalb von 78 ^{o}K, der Siedetemperatur des verwendeten flüssigen Stickstoffs, lagen. Ein Regler, dem die Spannung eines die Zelle berührenden Thermoelementes zugeführt wurde, steuerte die Heizung so, daß sich im Leuchtstoff eine vorgewählte konstante Temperatur einstellte.

4 DIE PRÄPARATION FELDEMPFINDLICHER ZnS-LEUCHTSTOFFE

Photolumineszenzfähige Leuchtstoffe zeigen in der Regel keine Elektrolumineszenzeffekte. Das gilt insbesondere auch für die Zinksulfide. Nach den heutigen Kenntnissen über die Kristallchemie der Phosphore ist es noch nicht möglich, notwendige und hinreichende Bedingungen zur Erzeugung der Feldempfindlichkeit anzugeben.

Ein direkter Kontakt zwischen dem Leuchtstoff und einer chemischen Phase mit L e i t e r - oder H a l b l e i t e r e i g e n s c h a f t e n scheint jedoch erste Voraussetzung zu sein. Dafür sprechen z.B. folgende Beobachtungen:

(1) ZALM, DIEMER und KLASENS[49] konnten durch Bedampfen der Kristallite photolumineszenzfähiger Leuchtstoffe mit einer dünnen Cu-Schicht diese feldempfindlich machen.

(2) Denselben Effekt erzielten die genannten Autoren[49], indem sie die Leuchtstoffkristallite mit einer Lösung von $CuSO_4$ behandelten.

(3) LEHMANN[50] berichtete, daß selbst mechanische Mischung feldunempfindlicher ZnS-Phosphore mit Metallpulvern die Fähigkeit zur Elektrolumineszenz hervorrufen kann.

(4) Mikroskopische Untersuchungen von LEHMANN[51] haben im Inneren vieler Elektroluminophore dunkle nadelförmige Abscheidungen gezeigt; die lokalen emittierenden Linien begannen in den meisten Fällen an den Enden dieser Abscheidungen (s. auch FISCHER[52]).

Cu-reiche Grenzphasen (an der Oberfläche oder als Cu-dekorierte Kristallinhomogenitäten im Korninneren) haben sich als besonders geeignet erwiesen, Phosphore feldempfindlich zu machen. Präpariert man ZnS(Cu)-Elektroluminophore nach der G l ü h m e t h o d e , so hat man dafür Sorge zu tragen, daß dem Leuchtstoff mehr Cu angeboten wird, als er maximal im Gitter aufnehmen kann. Durch den Cu-Überschuß werden dann vermutlich Zonen eines gut leitenden Kupfersulfids geschaffen, die Gebiete lokaler Feldstärkeüberhöhungen, MOTT-SCHOTTKYsche Verarmungsrandschichten oder p-n-Übergänge im Leuchtstoffkristallit ausbilden können.

41 Die verwendete Präparationsmethode

Die Parameter, die bei der G l ü h p r ä p a r a t i o n von Phosphoren eine entscheidende Rolle spielen, sind bei vorgegebener Grundsubstanz im wesentlichen: Art und Menge des Aktivators und Schmelzmittels, Höhe der Glühtemperatur, Glühdauer, Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit, Zusammensetzung der Glühatmosphäre und Strömungsgeschwindigkeit der Gase. Hauptforderung bei jeder Präparation ist es, hochreine Ausgangssubstanzen zu verwenden.

In der vorliegenden Arbeit waren polykristalline ZnS(Cu)- und ZnS(Cu,Mn)-Elektroluminophore mit abgestuftem Gehalt an Fe, Co oder Ni herzustellen, die in ihren Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konzentration der Eisengruppenelemente vergleichend untersucht werden sollten. Unterschiede in den Leuchtstoffeigenschaften, hervorgerufen durch präparative Einflüsse, mußten deshalb unbedingt vermieden werden. Da schon geringste Abwandlungen der Präparationsbedingungen die Lumineszenz tiefgreifend verändern, wurden an die Präzision der Präparationstechnik hohe Anforderungen gestellt. Das erarbeitete Verfahren und der Arbeitsgang konnten für alle Glühungen schließlich so vereinheitlicht werden, daß sich Phosphore, die mehrfach hergestellt wurden, in ihren Eigenschaften zufriedenstellend reproduzieren ließen.

Es wurde Wert darauf gelegt, an den zu präparierenden Elektroluminophoren folgende Merkmale herauszuarbeiten:

(1) Hinreichend hohe Emissionsstrahlungsstärke, so daß Untersuchungen für Killerdotierungen, die sich über mehrere Größenordnungen der Konzentration erstrecken, in einem weiten Spannungs- und Frequenzbereich möglich sind;

(2) Gleichzeitige Emission der für die Aktivatoren Cu und Mn charakteristischen Emissionsbanden im blauen und grünen bzw. gelben Spektralbereich.

Um diese Forderungen optimal zu erfüllen, empfahl sich nach umfangreichen Vorversuchen zur Ermittlung günstigster Präparationsbedingungen die im folgenden beschriebene Methode. Die Präparationsanlage ist schematisch in Bild 4 wiedergegeben.

Zwei KIPPsche Gasentwicklungsapparate lieferten die Komponenten H_2S (aus BaS + HCl) und HCl (aus NH_4Cl + H_2SO_4) der Glühatmosphäre. Die Gase passierten je eine mit Glyzerin gefüllte Waschflasche zur Einstellung einer festen Strömungsgeschwindigkeit, was durch Zählen der aufsteigenden Gasblasen geschah. Um O_2-Spuren zu eliminieren, durchströmte das Gemisch eine $CrCl_2$-Lösung und wurde über $CaCl_2$ getrocknet. Die Glühung erfolgte in einem mit relativ temperaturunempfindlichen Silicon-Kautschuk-Stopfen verschließbaren Quarzglasrohr im Inneren eines Klappofens. Dessen Heizstrom war über ein Potentiometer regelbar. Die Temperaturkontrolle besorgte ein Thermoelement, das sich direkt unter dem das Glühgut enthaltende Quarzglasschiffchen befand. Rohr und Schiffchen wurden vor jedem Präparationsprozeß nacheinander mit HF, HNO_3 und H_2O (tridest.) gereinigt. Alle im Verlauf der Leuchtstoffherstellung verwendeten Chemikalien waren vom Reinheitsgrad "pro analysi".

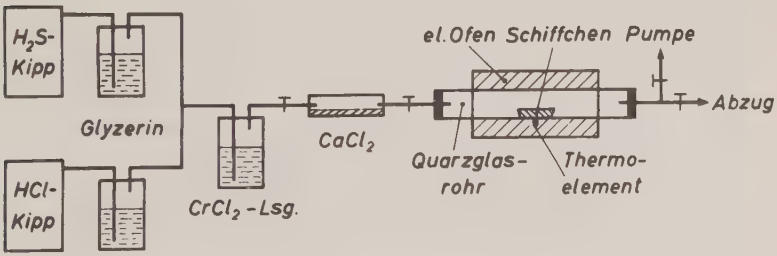

Bild 4: Schematische Darstellung der Präparationsanlage

Unabhängig von den abgestuften Zusätzen an Fe, Co oder Ni in Konzentrationen zwischen 0 g und 10^{-3} g/g ZnS wurden alle für die systematischen Untersuchungen herangezogenen Elektrolumino-phore mit $5 \cdot 10^{-4}$ g Cu und (bis auf eine Serie) mit 10^{-3} g Mn/g ZnS dotiert. Weitere Erhöhung des Mn-Anteils führt zwar zu einer Intensivierung der gelben Bande, setzt aber zugleich die blaue und besonders die grüne Cu-Lumineszenz herab. Eine Begründung für die Wahl der Cu-Konzentration wird in Abschnitt 42 gegeben.

Je 6 g des als Grundsubstanz dienenden ZnS (Fa. STAMM; Reinheitsgrad "phos. chem. rein") wurden mit den Fremdsubstanzen in Form wässeriger Lösungen, die in ihrer Konzentration genau eingestellt waren, versetzt. Ausgangssalze waren die Chloride der zweiwertigen Metallionen. Unter Beachtung äußerster Sauberkeit in jeder Phase des Arbeitsganges wurde der Phosphoransatz 15 min zu einem homogenen Brei verrührt, 3 h bei 110 °C getrocknet, weitere 10 min kräftig gemörsert und schließlich (leicht in ein Quarzglasschiffchen eingeklopft) an eine markierte Stelle des Glührohres geschoben.

Die H_2S/HCl-Mischatmosphäre passierte bereits 1 h vor Beginn des Aufheizens das mit dem Glühgut beschickte Rohr, nachdem dieses zuvor grob evakuiert worden war. Bis zur Entnahme des fertigen Leuchtstoffs aus dem Rohr strömte das Gasgemisch bei gleichbleibender Zusammensetzung und geringem Atmosphärenüberdruck mit konstanter Geschwindigkeit (60 bzw. 30 Blasen/min H_2S bzw. HCl).

Für die Wahl der verwendeten Glühatmosphäre waren folgende Gesichtspunkte maßgebend:

(1) Sie sollte sauerstofffrei sein, weil die Anwesenheit dieses Elementes auch in geringen Mengen Anlaß zur blauen Lumineszenz des eigenaktivierten ZnS gibt[53]. Diese würde sich der zu untersuchenden blauen Cu-Lumineszenz störend überlagern.

(2) Als Hauptkomponente der Atmosphäre empfahl sich H_2S, da es reduzierend wirkt, nicht mit dem Phosphoransatz reagiert und einen S-Partialdruck aufrechterhält, der die Dissoziation des ZnS vermindert.

(3) Eine dreifache Aufgabe war dem HCl zugedacht. Es sollte
   (a) durch die mineralisierende Wirkung des Cl das Kristallwachstum fördern (fester Schmelzmittelzusatz wäre wegen der Abwesenheit von O_2 wirkungslos[53]);
   (b) durch Ladungskompensation zur Wahrung der Elektroneutralität des Kristallits den Einbau von Cu^+ ermöglichen, indem es entweder Cl^- auf S-Plätzen einbaut oder S-Fehlstellen schafft;
   (c) die Ausbildung von Cu-Zentren mit grüner Lumineszenz steuern (Abschnitt 42).

Das den Phosphoransatz enthaltende Glührohr wurde bei 300 °C in den Ofen eingesetzt. Nach einer Aufheizzeit von 75 min erfolgte die Glühung bei einer Feuerungstemperatur von 1000 °C und dauerte 45 min. Nach Beendigung des Glühens blieb der Phosphor im Rohr und durchlief beim Abkühlen in 65 min langsam den Temperaturbereich bis 400 °C. Diese Temperatur wurde 10 min gehalten und der dabei gebildete Zustand des leuchtfähigen Systems durch schnellstes Abkühlen auf Zimmertemperatur eingefroren. Die gewählte Höhe der Glühtemperatur, die Glühdauer, die Aktivatorkonzentration sowie insbesondere die relativ geringe Abkühlgeschwindigkeit lassen überwiegend kubische Sphalerit-Struktur der Kristallite erwarten[54]. Diese führt im Vergleich zur hexagonalen Wurtzit-Struktur des ZnS unter gleichen Anregungsbedingungen zu höheren Emissionsstrahlungsstärken[20].

Um die Feldempfindlichkeit der Elektroluminophore noch nachträglich zu verbessern, wurde der erhaltene Rohphosphor nach leichtem Mörsern wie üblich wenige Minuten mit kochender Cyanid-Lösung behandelt. Diese Wäsche entfernt einen Teil des Kupfersulfids von der Kristalloberfläche, welches bei zu starker Anreicherung zu Vergrauung des Phosphorpulvers und elektrischem Kurzschluß des einzelnen Kristallits führt.

Leuchtstoffpartikel selbst ein und derselben Glühcharge, jedoch differenzierter Korngröße haben sich als unterschiedlich in einigen ihrer Elektrolumineszenzeigenschaften erwiesen. Durch mehrfaches Sedimentieren und Abdekantieren der leichtesten Teilchen wurde ein feines Phosphorpulver mit nur geringer Korngrößenverteilung gewonnen.

42 Zur Steuerung des gleichzeitigen Einbaus von Cu-Störstellen mit blauer und grüner Lumineszenz

Cu kann als Aktivator im ZnS Emissionsbanden im blauen, grünen und roten Spektralbereich hervorrufen. Die Aufgabe, durch präparative Maßnahmen den gleichzeitigen Einbau von Cu-Störstellen mit blauer und grüner Lumineszenz in das Gitter zu steuern,

ließ sich erst nach längerer Vorarbeit befriedigend lösen*). Deshalb seien einige Aspekte der Präparation zu diesem Problem kurz mitgeteilt.

Die Präparationsversuche haben einen starken Einfluß der Temperatur-Zeit-Beziehung während des Abkühlens des Glühgutes gezeigt. Zwar waren die Resultate nicht immer einheitlich, doch wurde in den meisten Fällen durch ein möglichst raschES Einfrieren des bei der Glühtemperatur gebildeten Zustandes des Leuchtstoffs die Ausbildung von Cu-Zentren mit grüner Emission bevorzugt. Mit Sicherheit konnte dagegen eine Begünstigung der grünen Cu-Bande nachgewiesen werden, wenn die Glühdauer verlängert und die Glühtemperatur erhöht wurde. Bei Konstanthaltung aller übrigen Parameter ergaben z.B. Glühungen um 1200 °C überwiegend grüne, um 850 °C fast ausschließlich blaue Lumineszenz unter UV-Anregung.

Die Bedeutung der Anwesenheit von Halogenionen oder auch dreiwertigen Kationen für die Ausbildung von Cu-Zentren mit grüner Emission ist vielfach unterstrichen worden (z.B.[55]). Bei den vorgenommenen Präparationen wurde aus oben genannten Gründen HCl zur Koaktivierung verwendet. Tatsächlich ließ sich das Verhältnis der Strahlungsstärken der blauen und grünen Cu-Bande am empfindlichsten durch Variation des prozentualen Anteils von HCl in der gemischten H_2S/HCl-Atmosphäre bei entsprechender Wahl der dem Gitter angebotenen Cu-Menge regulieren. Bild 5 vermittelt eine grobe Übersicht über die Verteilung der blauen und grünen Cu-Lumineszenz in Abhängigkeit von der Cu- und HCl-Konzentration. Das Diagramm ist aus der Prüfung von 14 mit 300 V und 500 Hz angeregten ZnS(Cu)-Elektroluminophoren, die einheitlich präpariert worden waren, entstanden. Die obere Kurve gibt die Cu- und HCl-Anteile an, für welche die Strahlungsstärken beider Banden annähernd gleich sind. Die Gebiete blauer und grüner Emission sind natürlich durch einen breiten Übergangsbereich voneinander getrennt. Es zeigt sich, daß für einen festen Cu-Gehalt des

*) Eine sehr schwache rote Emission trat nur für Präparationen in reiner H_2S-Atmosphäre auf.

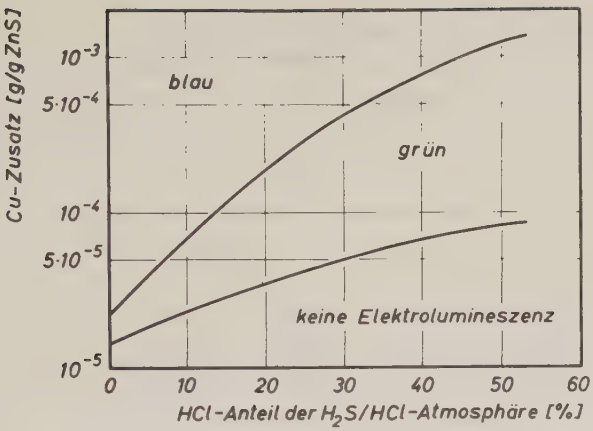

Bild 5: Die Verteilung der blauen und grünen Lumineszenz von ZnS(Cu)-Elektroluminophoren in Abhängigkeit vom Cu-Zusatz und vom HCl-Anteil der Glühatmosphäre

Leuchtstoffs die spektrale Verteilung der Emission mit wachsendem HCl-Anteil der Glühatmosphäre kontinuierlich zugunsten der grünen Bande verschoben wird. Eine hohe HCl-Konzentration fördert also die Ausbildung von Cu-Zentren mit grüner Lumineszenz. Dagegen läßt sich bei einer konstanten Zusammensetzung der Glühatmosphäre der Einbau von Zentren mit blauer Emission relativ zum Einbau von Zentren mit grüner Emission in das Grundgitter steigern, wenn die Cu-Konzentration erhöht wird.

Bild 5 ist ferner zu entnehmen, daß der Cu-Zusatz erst einen Mindestwert überschritten haben muß, um Elektrolumineszenz hervorzurufen[20]. Diese Cu-Grenzkonzentration wird dann vorliegen, wenn das Kristallgitter mit Cu gesättigt ist und die Abscheidung Cu-reicher Grenzphasen einsetzt. Da sie mit dem HCl-Anteil der Glühatmosphäre wächst, kann das Gitter offenbar um so mehr Cu lösen, je stärker der chlorierende Einfluß ist. Tatsächlich nehmen in Übereinstimmung damit die absoluten Emissionsstrahlungsstärken beider Banden mit steigender HCl-Konzentration zu. Oberhalb von etwa 50 % HCl sintert das Glühgut stark zusammen und wird unbrauchbar. Um sowohl vergleichbare Strahlungsstärken für die

blaue und grüne Cu-Lumineszenz als auch möglichst hohe absolute Strahlungsstärken zu erhalten, empfahlen sich für die Präparationen als optimale Werte eine Dotierung mit $5 \cdot 10^{-4}$ g Cu/g ZnS und eine H_2S/HCl-Mischatmosphäre mit 33 % HCl.

43 Zur Kristallchemie der Cu-Störstellen

Über den kristallchemischen Charakter der Cu-Störstellen besteht noch keine endgültige Klarheit. Um das Auftreten der blauen und der grünen Cu-Lumineszenz erklären zu können, muß angenommen werden, daß der Aktivator Cu in mindestens zwei verschiedenen Zuständen im Kristall existiert. Diese können durch unterschiedliche Ladungszustände eines Cu-Ions gegeben sein[56] oder auch durch unterschiedliche Einbaumöglichkeiten des Cu in das Grundgitter (auf Gitterplatz, auf Zwischengitterplatz, geometrische Umgebung der Störstelle; z.B.[57,58]). Wie Messungen der magnetischen Suszeptibilität[59] und der paramagnetischen Resonanz[60] gezeigt haben, liegt Cu im unangeregten Leuchtstoff stets nur in seiner diamagnetischen Form (d.h. als Cu^+) vor.

Die in Abschnitt 42 mitgeteilten Erfahrungen über den gleichzeitigen Einbau von Cu-Störstellen mit blauer und grüner Emission lassen sich gut in einem kürzlich von RIEHL und SIZMANN[57] vorgeschlagenen Modell kristallchemisch interpretieren. Danach wird die für die g r ü n e Emission verantwortliche Störstelle durch ein a u f Z n - P l a t z e i n g e b a u t e s Cu^+ - I o n in der Nachbarschaft einer ladungskompensierenden Komponente gebildet. Letztere kann eine S-Leerstelle oder ein auf S-Platz eingebautes Cl^--Ion sein. Wie bereits RIEHL[53] gezeigt hat, sind solche Anionendefekte im Gitter eine Vorbedingung für die Ausbildung von Leuchtzentren ("Kristallakzeptoren"). Sie werden sowohl durch die entschwefelnde Wirkung des Cl als auch durch eine Erhöhung der Feuerungstemperatur während des Glühprozesses und eine Verlängerung der Glühdauer (beides fördert die Dissoziation des ZnS) geschaffen. Auf dieser Grundlage sind die Beobachtungen zu verstehen, daß für eine feste dem Gitter angebotene Cu-Menge die Ausbildung von Zentren mit grüner Cu-Lumineszenz begünstigt wird,

wenn man den HCl-Gehalt der Atmosphäre oder die Glühtemperatur erhöht oder die Glühdauer verlängert.

Wird der HCl-Anteil der Mischatmosphäre konstant gehalten, so setzt mit zunehmendem Cu-Gehalt der Leuchtstoffe schließlich die Ausbildung von Zentren mit blauer Cu-Emission ein. Vermutlich erschöpft sich allmählich der Vorrat an Kristallakzeptoren zur Ausbildung von Cu-Zentren mit grüner Emission, weil die Konzentration des Cu im Gitter die Konzentration der Kristallakzeptoren übertrifft[53]. Diese Vorstellung wird auch durch eine Beobachtung von VAN GOOL und CLEIREN[55] nahegelegt. Für deren System ZnS(Cu,Al) trat die blaue Lumineszenz dann auf, wenn das Konzentrationsverhältnis [Cu]/[Al] den Wert 1 überschritten hatte, und sie nahm für weitere Erhöhung des Cu-Gehaltes relativ zur grünen Lumineszenz an Strahlungsstärke zu (Al^{3+} auf Zn-Platz ist der Ladungskompensator). RIEHL und SIZMANN[57] folgerten aus ihren Untersuchungen, daß überschüssiges Cu^+, welches nicht mehr substitutionell eingebaut werden kann, im Zwischengitterraum diffundiert. Sie nahmen in ihrem Modell für die Cu-Störstelle mit blauer Emission ein Assoziat zwischen Cu^+ auf Zn-Platz (Cu^+_{Zn}) und Cu^+ auf Zwischengitterplatz (Cu^+_{ZG}) an, wobei sich die Cu-Störstellen mit blauer und grüner Emission durch Dissoziation und Assoziation ineinander umwandeln können:

$$\underbrace{(Cu^+_{Zn})(Cu^+_{ZG})}_{\text{blau}} + (Lk) \longleftrightarrow \underbrace{(Cu^+_{Zn})(Lk)}_{\text{grün}} + (Cu^+_{ZG})$$

(Lk: Ladungskompensator). Die Lage dieses Gleichgewichtes hängt bei vorgegebener Cu-Konzentration im Kristall von der Temperatur ab. Da das Gleichgewicht zu seiner Einstellung längere Zeit beansprucht[57], wird verständlich, daß die Abkühlgeschwindigkeit nach beendetem Glühen von großer Bedeutung für das sich ausbildende Verhältnis von Cu-Zentren mit blauer und grüner Emission im Leuchtstoff ist. Bei hohen Temperaturen sind die Komponenten (Cu^+_{Zn}) und (Cu^+_{ZG}) stark dissoziiert, so daß das Gleichgewicht weitgehend nach der rechten Seite verschoben ist. Friert man daher den bei hohen Glühtemperaturen gebildeten Zustand des leucht-

fähigen Systems durch sehr schnelles Abkühlen ein, so hat man vorwiegend grüne Cu-Lumineszenz zu erwarten. Langsame Abkühlung ermöglicht dagegen die Einstellung des Gleichgewichtes und begünstigt das Auftreten der blauen Cu-Lumineszenz. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Präparationsversuche bestätigen diese Folgerungen aus dem Modell von RIEHL und SIZMANN.

5 DIE EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE

Um die an jungfräulichen Elektroluminophoren stets auftretenden irreversiblen A l t e r u n g s e r s c h e i n u n g e n möglichst weitgehend zu beseitigen, wurden die Leuchtkondensatoren nach ihrem Bau zunächst mehrere Stunden bei verschiedenen Spannungen und Feldfrequenzen betrieben, ehe sie für Messungen Verwendung fanden.

51 Die untersuchten Leuchtstoffe; Emissionsspektren

Die Untersuchungen wurden fast ausschließlich mit vier S e r i e n von mikrokristallinen ZnS-Elektroluminophoren mit abgestuftem Gehalt an Eisengruppenelementen durchgeführt. Die Zusammensetzung der Phosphore jeder Serie geht aus Tabelle 2 hervor.

Serie	Zusammensetzung (Konz. in g/g ZnS)	
1	$ZnS(5\cdot10^{-4}Cu, 10^{-3}Mn; x\ Co)$	x=0; 10^{-6}; $5\cdot10^{-6}$; ...; 10^{-3}
2	$ZnS(5\cdot10^{-4}Cu, 10^{-3}Mn; x\ Fe)$	
3	$ZnS(5\cdot10^{-4}Cu, 10^{-3}Mn; x\ Ni)$	
4	$ZnS(5\cdot10^{-4}Cu; y\ Co)$	y=0; $3\cdot10^{-7}$; 10^{-6}; ...; 10^{-4}

Tabelle 2: Zusammensetzung der Leuchtstoffserien

Bild 6 gibt die spektralen Verteilungen der Elektrolumineszenzemission von zwei Leuchtstoffen der Serie 1 wieder. Sie sind als typisch auch für die übrigen Leuchtstoffe anzusehen. Die gemessenen Spektren sind auf Grund der bekannten Empfindlichkeit des Systems Photomultiplier/Interferenzverlauffilter korrigiert und bezüglich des Maximums der Emission bei 455 nm normiert worden. Die Zerlegung der Emissionsspektren in ihre Einzelbanden läßt erkennen, daß für die präparierten Leuchtstoffe stets z u g l e i c h die blaue und die grüne Cu-Lumineszenz sowie (mit

Ausnahme der Leuchtstoffe der Serie 4) die gelbe Lumineszenz des Mn auftritt. Die Emissionsmaxima der Banden liegen bei den Wellenlängen λ_{bl} = 455 nm, λ_{gr} = 515 nm und λ_{ge} = 575 nm.

Die Anregungsparameter Kondensatorspannung und Feldfrequenz sowie die Anwesenheit von Co- und Ni-Störstellen haben auf die L a g e der Emissionsmaxima praktisch keinen Einfluß. Dagegen bewirkt Temperaturerniedrigung, daß das Maximum der blauen Cu-Bande um etwa 0,05 nm/Grad zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben wird. Diese Erscheinung ist bekannt und auf die zunehmende Vergrößerung des energetischen Abstandes zwischen Valenz- und Leitungsband bei Abnahme der Temperatur zurückzuführen. Eine nennenswerte Verlagerung der grünen Cu-Bande und der Mn-Bande ließ sich nicht nachweisen. Für die Elektroluminophore der Leuchtstoffserie 2 deutete sich außerdem eine leichte Verschiebung der gelben Emissionsbande in den längerwelligen Spektralbereich an. Diese Beobachtung dürfte mit dem Auftreten der schon erwähnten roten Fe-Lumineszenz[33] zu erklären sein.

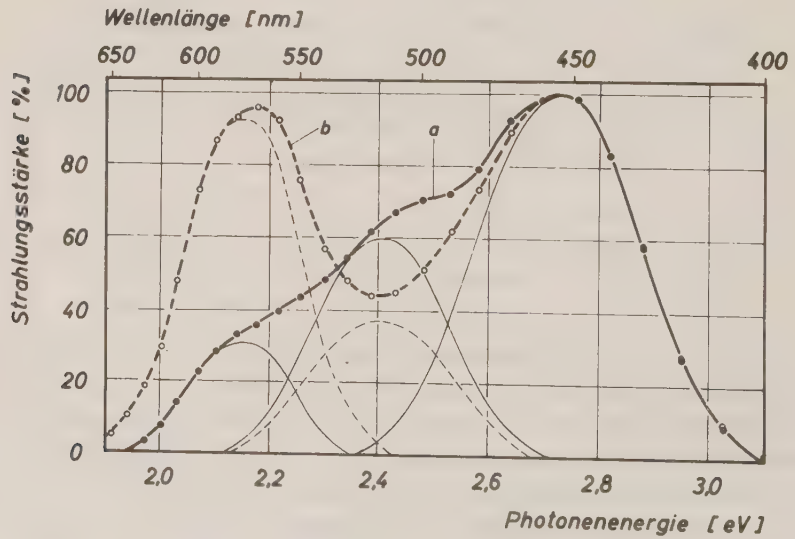

Bild 6: Emissionsspektren der Elektroluminophore ZnS(Cu,Mn) (a) und ZnS(Cu,Mn;10^{-5}Co) (b) der Serie 1 und ihre Zerlegung in die Einzelbanden
Anregungsbedingungen: U = 400 V; f = 500 Hz; T = 293 ^{o}K

Der Einfluß von Spannung, Feldfrequenz, Temperatur und Konzentration der Elemente der Eisengruppe auf die V e r h ä l t n i s s e der Strahlungsstärken der Einzelbanden wird noch Gegenstand ausführlicher Diskussion sein.

52 Messungen der Elektrolumineszenz in Abhängigkeit von der Kondensatorspannung

Nach neueren Erfahrungen scheint eine exponentielle Abhängigkeit der mittleren Strahlungsstärke von $U^{-1/2}$ die Meßergebnisse für die Spannungscharakteristika der Elektrolumineszenz am besten zu beschreiben. Dieser Zusammenhang wurde für das Verhalten polykristalliner ZnS-Elektroluminophore zuerst von ZALM, DIEMER und KLASENS[61] angegeben. Er läßt sich z.B. unter Zugrundelegung der Stoß-Ionisations-Theorie sehr einfach interpretieren[17]:

Es sei $\bar{l}$ die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Feldrichtung. Die Zahl n(l) derjenigen Elektronen, die eine freie Weglänge von mindestens l durchlaufen, ist gegeben durch

$$n(l) = n_o \cdot \exp(-l/\bar{l})$$

(n_o: Zahl der Leitungselektronen). Damit in einem Feld der Stärke F ein Elektron die Schwellenergie E aufnimmt, die es braucht, um eine Aktivatorstörstelle zu ionisieren, muß es eine freie Weglänge $l \geqslant l_o$ zurücklegen, wobei l_o durch

$$E = e_o \cdot F \cdot l_o$$

(e_o: Elementarladung) festgelegt ist. Für die Zahl der Elektronen, die zur Stoß-Ionisierung von Zentren befähigt sind, gilt daher

$$n(l_o) = n_o \cdot \exp(-E/e_o \cdot F \cdot \bar{l}) \; . \qquad (1)$$

Theoretische Überlegungen haben für den Zusammenhang zwischen maximaler Feldstärke und äußerer Spannung in einer Verarmungsrandschicht $F = \text{const} \cdot U^{1/2}$ ergeben[62]. Wird diese Beziehung be-

rücksichtigt, so folgt aus dem DESTRIAUschen Ausdruck (1), der für die Elektrolumineszenzstrahlungsstärke L bestimmend ist:

$$L = B \cdot \exp(-C \cdot U^{-1/2}) \qquad (2)$$

mit

$$C \sim E/e_o \cdot I \; . \qquad (3)$$

Der Faktor B läßt sich durch diese Betrachtung nicht ermitteln. Erfahrungsgemäß ist B in den meisten Fällen spannungsunabhängig.

Bei den Untersuchungen, die im folgenden beschrieben werden, ist stets die m i t t l e r e Strahlungsstärke der Elektrolumi-nophore als Funktion der am Leuchtkondensator liegenden E f - f e k t i v s p a n n u n g gemessen worden. Die Änderung der anregenden Wechselspannung erfolgte im Bereich bis etwa 800 V; die untere Meßgrenze war durch die Empfindlichkeit der experimentellen Anordnung sowie durch die Strahlungsstärke der speziellen Emissionsbande, Feldfrequenz, Temperatur und Killerkonzentration festgelegt. Sie betrug z.B. bei Zimmertemperatur und einer Anregungsfrequenz von 10 kHz im günstigsten Fall 30 V.

Die Messungen der Spannungsabhängigkeiten der Strahlungsstärke bestätigten für alle untersuchten Elektroluminophore außerordentlich gut eine Gesetzmäßigkeit der Form (2) mit B(U) = const. Die Meßwerte wurden daher stets in einer logarithmischen Darstellung der Elektrolumineszenz über $U^{-1/2}$ aufgetragen. Für die Spannungscharakteristika ergeben sich dann Geraden mit den Steigungskonstanten C und den Ordinatenachsenabschnitten ln B. Da es nur auf relative Messungen der Elektrolumineszenzstrahlungsstärke ankam, sind die Einheiten auf der Ordinatenachse willkürlich.

521 Eigenschaften der Leuchtstoffe ohne Zusatz von Fe, Co und Ni

Um den Einfluß der Elemente der Eisengruppe auf die Spannungsabhängigkeiten der Elektrolumineszenz übersichtlicher darzustellen, werden zunächst einige Eigenschaften der Leuchtstoffe ohne Zusatz von Fe, Co und Ni hervorgehoben. In Bild 7 sind für den Leuchtstoff ZnS(Cu,Mn), der den killerdotierten Elektrolumi-

nophoren der Leuchtstoffserien 1 bis 3 zugrunde liegt, die Spannungscharakteristika der blauen und grünen Cu- sowie der gelben Mn-Lumineszenz zu sehen. Die Auswertung der Messungen in einer halblogarithmischen Darstellung nach Beziehung (2) ergibt für die b l a u e und g r ü n e Emission über fast sechs Größenordnungen der Strahlungsstärke p a r a l l e l e Geraden:

$$C_{bl} = C_{gr} \quad . \tag{4}$$

Dieses Resultat besagt, daß der aus der b l a u e n und der g r ü n e n C u - L u m i n e s z e n z bestehende Teil des Emissionsspektrums k e i n e Ä n d e r u n g s e i n e r s p e k t r a l e n V e r t e i l u n g erfährt, wenn die Kondensatorspannung in einem weiten Bereich variiert wird. Im Gegensatz dazu ist das Verhältnis aus den Strahlungsstärken der M n - E m i s s i o n und der blauen oder grünen C u - L u m i n e s z e n z wegen

$$C_{ge} < C_{bl,gr} \tag{5}$$

f e l d s t ä r k e a b h ä n g i g ; und zwar verschiebt sich

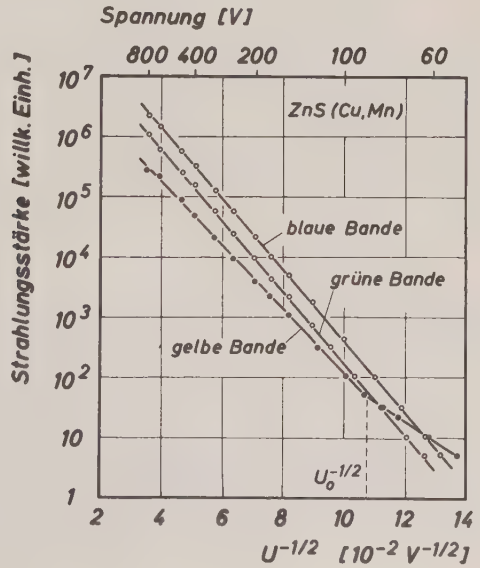

Bild 7:

Spannungsabhängigkeiten der blauen, grünen und gelben Lumineszenz des Leuchtstoffs ZnS(Cu,Mn)

Anregungsbedingungen: f = 750 Hz; T = 293 ^{o}K

die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenzemission zugunsten der kürzerwelligen Cu-Lumineszenz, wenn die Spannung am Leuchtkondensator erhöht wird. Diese Beobachtungen konnten an einer Vielzahl weiterer, in Vorversuchen präparierter ZnS(Cu)- und ZnS(Cu,Mn)-Elektrolumino-phore bestätigt werden.

Von den Spannungscharakteristika der blauen und grünen Cu-Emission unterscheiden sich die der Mn-Lumineszenz durch eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft. Es zeigt sich, daß ein Spannungswert U_o existiert, für welchen der durch die halb-logarithmische Darstellung nach Beziehung (2) gegebene lineare Zusammenhang einen Knick aufweist (Bild 7). Die Steigungen der Spannungsabhängigkeit der Mn-Emission machen an der Stelle $U = U_o$ einen Sprung, wobei

$$C_{bl,gr} > C_{ge}(U>U_o) > C_{ge}(U<U_o) \qquad (6)$$

gilt. Die U_o-Werte können dabei infolge unterschiedlicher Präparationsbedingungen bei der Herstellung der Leuchtstoffe erheblich schwanken.

Die Konstanz des Strahlungsstärkeverhältnisses aus blauer und grüner Cu-Lumineszenz bei Feldstärkeänderungen sowie die Abweichungen, die an den untersuchten Leuchtstoffen für die Spannungscharakteristika der Mn-Emission auftreten, haben kürzlich auch MATTLER und CEVA[63] beschrieben. Im Gegensatz zum Resultat (6) fanden diese Autoren jedoch, daß die Mn-Lumineszenz im Spannungsbereich $U > U_o$ schneller mit der Feldstärke zunimmt als die Cu-Emission.

522 Der Einfluß von Rekombinationszentren der Eisengruppenelemente auf die Spannungscharakteristika

Die Löschzentren des Fe, Co und Ni geben zu Rekombinationsprozessen Anlaß, die den strahlenden Übergängen über die Niveaus der Aktivatorzentren (Cu, Mn) verloren gehen. Es erweist sich als

vorteilhaft, die Auslöschung der Elektrolumineszenz durch die Elemente der Eisengruppe mit der folgenden Größe zu beschreiben:

$$M^{(k)} = \frac{L^{(k)}}{L^{(o)}} \quad . \tag{7}$$

($L^{(k)}$: Strahlungsstärke des Leuchtstoffs mit der Killerkonzentration (k);
$L^{(o)}$: Strahlungsstärke des zugehörigen Leuchtstoffs ohne Zusatz von Elementen der Eisengruppe)

$M^{(k)}$ bezieht die strahlenden (über die Aktivatoren laufenden) Rekombinationsprozesse eines killerdotierten Phosphors auf die Gesamtrekombinationsrate, für die die Strahlungsstärke des entsprechend präparierten killerfreien Leuchtstoffs ein Maß ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich die Gesamtrekombinationsrate praktisch nicht ändert, wenn der Leuchtstoff Zentren des Fe, Co oder Ni enthält. Da unter geeigneten Bedingungen die Elemente der Eisengruppe neben der lumineszenzlöschenden auch eine lumineszenzverstärkende Wirkung zeigen können (Abschnitt 534), hat GOLDBERG[36] für sie die Bezeichnung "modifiers" vorgeschlagen. Dieser Anregung folgend wird die Größe M im weiteren Modifikationsfaktor genannt werden.

Bild 8 gibt für die Elektroluminophore der Serie ZnS(Cu;Co) die Spannungscharakteristika der blauen und der grünen Emissionsbande wieder. Der Gehalt der Leuchtstoffe an Co ist Parameter jeder Kurvenschar. In Tabelle 3 sind außerdem die aus dieser Darstellung ermittelten Werte für die Konstanten B und C der Beziehung $L = B \exp(-C \cdot U^{-1/2})$ aufgeführt.

Die Spannungsabhängigkeiten der blauen und grünen Cu-Lumineszenz von ZnS-Elektroluminophoren, die zusätzlich mit Fe, Co oder Ni dotiert sind, zeigen folgende charakteristische Merkmale:

(1) Die Form der Funktion $L = B \cdot \exp(-C \cdot U^{-1/2})$, die die Spannungsabhängigkeit der Elektrolumineszenz killerfreier Phosphore beschreibt, wird durch die Anwesenheit von Rekombinationszentren der Eisengruppenelemente nicht beeinflußt.

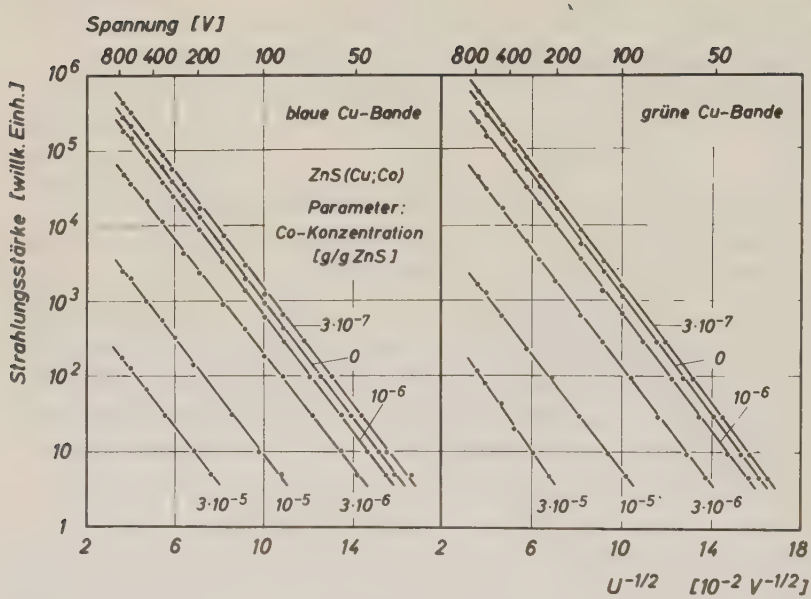

Bild 8: Spannungsabhängigkeiten der blauen und grünen Cu-Lumineszenz der Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu;Co) mit abgestuftem Co-Gehalt

Anregungsbedingungen: f = 200 Hz; T = 293 °K

Co-Konz. [g/g ZnS]	B_{bl} [willk.Einh.]	B_{gr} [willk.Einh.]	C_{bl} $[U^{1/2}]$	C_{gr} $[U^{1/2}]$
0	$6,4 \cdot 10^6$	$9,9 \cdot 10^6$	87,8	89,6
$3 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^7$	87,5	90,4
10^{-6}	$4,5 \cdot 10^6$	$5,3 \cdot 10^6$	88,9	88,9
$3 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^6$	86,3	89,3
10^{-5}	$6,3 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	87,7	88,2
$3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^3$	87,3	97,0

Tabelle 3: Konstanten B und C für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu;Co), ermittelt aus Bild 8

(2) Die auf $U = \infty$ extrapolierten Strahlungsstärken $B_{bl}^{(k)}$, $B_{gr}^{(k)}$ nehmen mit steigender Konzentration (k) von Zentren der Eisengruppenelemente ab *) :

$$B^{(o)} > B^{(k_1)} > B^{(k_2)} > \ldots \quad \text{für} \quad (o) < (k_1) < (k_2) < \ldots \qquad (8)$$

(3) Die Steigungskonstanten $C_{bl}^{(k)}$, $C_{gr}^{(k)}$ der Spannungscharakteristika der Elektrolumineszenz ändern sich nicht mit der Konzentration (k) von Zentren der Eisengruppenelemente :

$$C^{(k)} = C^{(o)} = \text{const} \quad . \qquad (9)$$

Aus dem experimentellen Ergebnis (9) folgt, daß der Modifikationsfaktor für die blaue und die grüne Cu-Emission (und damit die Auslöschung der Elektrolumineszenz durch die Elemente der Eisengruppe) von der Kondensatorspannung nicht beeinflußt wird:

$$M^{(k)}(U) = \frac{B^{(k)} \cdot \exp(-C^{(k)} \cdot U^{-1/2})}{B^{(o)} \cdot \exp(-C^{(o)} \cdot U^{-1/2})} = \frac{B^{(k)}}{B^{(o)}} = \text{const} \quad . \qquad (10)$$

Das Verhältnis aus den Übergängen über die Niveaus der Leuchtzentren und der Killerzentren ist also für jeden Leuchtstoff über den gesamten durchmessenen Spannungsbereich konstant. Dagegen nimmt wegen Beziehung (8) der Modifikationsfaktor mit steigendem Gehalt der Leuchtstoffe an Elementen der Eisengruppe ab. Diese Eigenschaft ist für die blaue Bande der Leuchtstoffe der Serien 1 bis 3 aus Bild 9 zu ersehen, in welchem die Abhängigkeit des Modifikationsfaktors von der Killerkonzentration für Fe-, Co- und Ni-Zusätze verglichen ist. Die abgebildeten Kurven vermitteln einerseits einen Eindruck von der Stärke der Elektrolumineszenz-

*) Es gibt Fälle, in denen die $B^{(k)}$-Werte ein Maximum durchlaufen, ehe sie abnehmen (Verstärkungseffekt: Abschnitt 534).

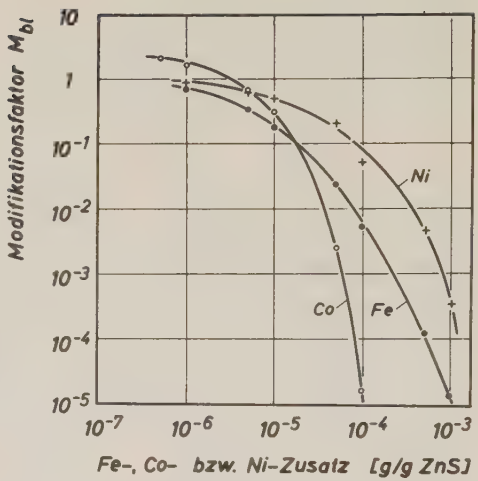

Bild 9:

Abhängigkeit des Modifikationsfaktors von der Killerkonzentration für die blaue Emission der Leuchtstoffe der Serien ZnS(Cu,Mn;Co), ZnS(Cu, Mn;Fe) und ZnS(Cu,Mn;Ni)

Anregungsbedingungen: f = 10 kHz; T = 293 °K

auslöschung mit zunehmender Konzentration von Elementen der Eisengruppe. Andererseits beantworten sie die Frage nach der Wirksamkeit der Killerelemente relativ zueinander. Unter den Bild 9 zugrunde liegenden Anregungsbedingungen zeigt sich, daß der Auslöscheffekt für Killerkonzentrationen oberhalb von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ g/g ZnS am ausgeprägtesten bei Co-Dotierung ist; Ni ruft die geringste Killerwirkung hervor. Während z.B. für einen Co-Anteil von 10^{-4} g/g ZnS die Strahlungsstärke im Vergleich zur Strahlungsstärke des entsprechenden killerfreien Leuchtstoffs schon auf etwa 0,001 % abgenommen hat, beobachtet man bei gleichem Gehalt der Phosphore an Fe und Ni noch fast 1 % bzw. 10 % des ursprünglichen Leuchtens. Unterschreitet dagegen der Co-Gehalt eines Leuchtstoffs eine bestimmte Grenzkonzentration ($3 \cdot 10^{-6}$ g Co/ g ZnS in Bild 9), so tritt eine V e r s t ä r k u n g der Elektrolumineszenzemission auf. Diese Erscheinung soll erst im Zusammenhang mit der Diskussion der Frequenzabhängigkeiten der Elektrolumineszenz in Abschnitt 534 ausführlich besprochen werden.

Bild 10 zeigt für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu,Mn;Ni) die Spannungscharakteristika der g e l b e n Emission bei verschiedenen Ni-Konzentrationen. Zum Vergleich sind außerdem die entsprechenden Meßkurven für die blaue Cu-Lumineszenz dieser Phosphore abgebildet. Die Ergebnisse, die für den Einfluß der

Leuchtstoffzusätze Fe, Co und Ni auf die Spannungsabhängigkeiten der M n - E m i s s i o n erhalten wurden, lassen sich z.T. nicht ganz klar beurteilen. Sie sind im folgenden zusammengefaßt:

(1) Auch für die Mn-Emission von Phosphoren, die zusätzlich mit Fe, Co oder Ni dotiert sind, treten scharfe Spannungswerte U_o auf, die den linearen Zusammenhang zwischen ln L und $U^{-1/2}$ in zwei Teile mit unterschiedlichen Steigungskonstanten C_{ge} trennen (Beziehung (6)). Die U_o-Werte scheinen nicht von der Killerkonzentration abzuhängen, obwohl sie innerhalb mehr oder weniger ausgedehnter Spannungsbereiche schwanken (Serie ZnS(Cu,Mn;Ni): 85 V $\leq U_o \leq$ 98 V für $0 \leq$ (Ni) $\leq 10^{-5}$ g Ni/g ZnS). Die weitere Auswertung beschränkt sich ausschließlich auf den Teil $U > U_o$ der Spannungscharakteristika.

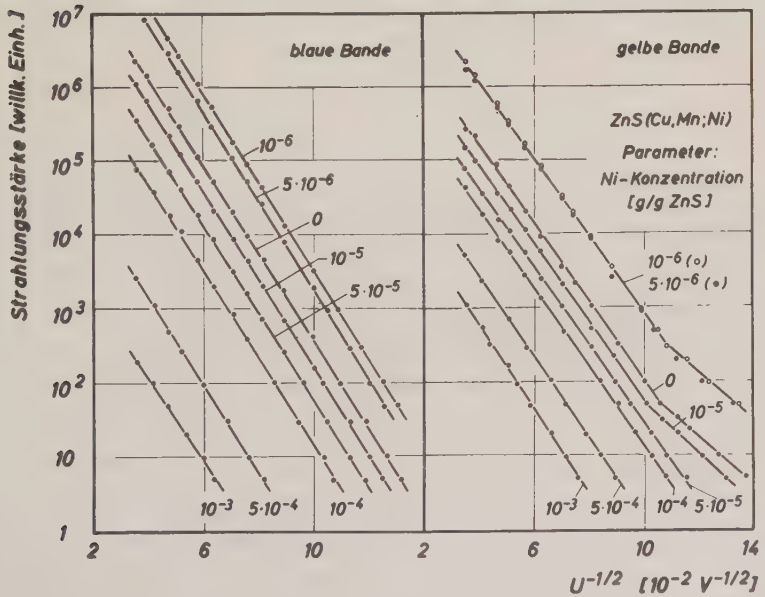

Bild 10: Spannungsabhängigkeiten der blauen und gelben Lumineszenz der Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu,Mn;Ni) mit abgestuftem Ni-Gehalt (die Meßkurven für 10^{-6} und $5 \cdot 10^{-6}$ g Ni/g ZnS sind um eine Größenordnung zu höheren Strahlungsstärken verschoben)
Anregungsbedingungen: f = 750 Hz; T = 293 °K

(2) Die Konstanten $B_{ge}^{(k)}$ nehmen für Co- und Ni-haltige Leuchtstoffe mit steigender Konzentration (k) von Killerzentren ab (Fußnote S. 39). Wie für die blaue und grüne Cu-Emission gilt also auch für die Mn-Lumineszenz solcher Phosphore die Gesetzmäßigkeit (8). Die $B_{ge}^{(k)}$-Werte der Fe-haltigen Elektroluminophore der Serie ZnS(Cu,Mn;Ni) streuen dagegen um den Wert $B_{ge}^{(o)}$ des entsprechenden killerfreien Leuchtstoffs.

(3) Die Steigungskonstanten $C_{ge}^{(k)}$ der Spannungsabhängigkeiten der Mn-Emission ändern sich praktisch nicht mit der Co- oder Ni-Konzentration der Leuchtstoffe (entsprechend Beziehung (9) für die blaue und grüne Cu-Emission). Dagegen nimmt die Mn-Lumineszenz von Phosphoren mit Fe-Zusätzen um so schneller mit der Feldstärke zu, je höher die Konzentration dieses Killers ist. Abweichend von Beziehung (9) gilt daher bei Fe-Dotierung:

$$C_{ge}^{(k_1)} < C_{ge}^{(k_2)} \quad \text{für} \quad (k_1) < (k_2) \tag{11}$$

Während also der Modifikationsfaktor für die Mn-Emission Co- und Ni-haltiger Elektroluminophore feldstärkeunabhängig ist (entsprechend Beziehung (10) für die blaue und grüne Cu-Emission), nimmt die Auslöschung der Mn-Emission Fe-dotierter Leuchtstoffe ab, wenn die Feldstärke größer wird.

Dieser Abschnitt liefert zusammengefaßt das folgende wesentliche Ergebnis:

Der Anteil der Gesamtrekombinationsrate, der den strahlenden Rekombinationen durch die Übergänge über die Killerniveaus verloren geht, bleibt über den gesamten durchmessenen Spannungsbereich konstant. Da mit Feldstärkeerhöhung die Zahl freier, an den Elektrolumineszenzprozessen beteiligter Ladungsträger stark anwächst (unabhängig vom speziellen Anregungsmechanismus), ergibt sich, daß das Verhältnis aus den Übergängen über die Lumineszenzzentren (Cu

oder Mn) und über die Löschzentren (Fe, Co oder Ni) von der Ladungsträgerdichte im Leuchtstoffkristallit unabhängig ist. Eine Abweichung hat sich allerdings für die Mn-Emission Fe-haltiger Elektrolumineszenzphore gezeigt, wobei die Auslöschung mit größer werdender Feldstärke abnimmt.

523 Die Spannungsabhängigkeiten der Strahlungsstärkeverhältnisse

Der Einfluß, den Kondensatorspannung, Feldfrequenz, Temperatur und Killerkonzentration auf die spektrale Zusammensetzung der Elektrolumineszenzemission ausüben, wird im folgenden stets durch die Abhängigkeit des Verhältnisses

$$Q_{k,l} = \frac{L_k}{L_k + L_l} \qquad (12)$$

aus den Strahlungsstärken zweier zu vergleichender Banden von den genannten Größen beschrieben. Dabei bedeuten L_k und L_l die Strahlungsstärken der jeweils kürzerwelligen bzw. längerwelligen Emission. Der Ausdruck $Q_{k,l}$, der Strahlungsstärkeverhältnis genannt wird, ist analog dem Modifikationsfaktor (7) definiert: Q und M sind äquivalent und gehen ineinander über, wenn L_k durch $L^{(k)}$ und L_l durch $L^{(o)}-L^{(k)}$ (ein Maß für die Rekombinationsrate der Übergänge über die Killerzentren) ersetzt wird.

Für den Fall der Photoanregung von Leuchtstoffen nimmt bei einer Erhöhung der Anregungsintensität die Dichte freier Ladungsträger im Kristall zu. Dadurch wird zu einer Änderung der spektralen Emissionsverteilung Anlaß gegeben (Abschnitt 61). Es könnte deshalb erwartet werden, daß auch für die Spannungsabhängigkeit der Elektrolumineszenz eine spektrale Verschiebung der Emission (und zwar bei einer Feldstärkeerhöhung zugunsten der jeweils kürzerwelligen Lumineszenz) auftritt.

Unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse (4) und (9) folgt, daß für jeden Leuchtstoff der Serien (unabhängig vom zusätzlichen Killergehalt) das Verhältnis aus den Strahlungsstärken der blauen und grünen Cu-Emission bei Änderungen der Feldstärke konstant bleibt:

$$Q^{(k)}_{bl,gr}(U) = \frac{B^{(k)}_{bl}\exp(-C^{(k)}_{bl}\cdot U^{-1/2})}{B^{(k)}_{bl}\exp(-C^{(k)}_{bl}\cdot U^{-1/2}) + B^{(k)}_{gr}\exp(-C^{(k)}_{gr}\cdot U^{-1/2})}$$

$$= \frac{B^{(k)}_{bl}}{B^{(k)}_{bl} + B^{(k)}_{gr}} = \text{const} \quad . \qquad (13)$$

Die Konstanten B_{bl} und B_{gr} werden durch den Gehalt der Elektroluminophore an Fe, Co und Ni unterschiedlich beeinflußt (z.B. Tabelle 3). Daher ändert sich der Wert des konstanten Strahlungsstärkeverhältnisses (13) mit der Killerkonzentration. Die Wirkung, die die Dotierung von Leuchtstoffen mit Eisengruppenelementen auf die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenzemission hat, wird zusammenfassend in Abschnitt 533 behandelt.

Abweichend vom Verhalten der Cu-Lumineszenz ist für jeden Leuchtstoff der Serien das Verhältnis aus den Strahlungsstärken der blauen oder grünen Cu-Emission und der Mn-Emission nicht spannungsunabhängig, sondern nimmt zu, wenn die Feldstärke erhöht wird. Dieses Resultat folgt aus den Beziehungen (5) und (9) zusammen mit den Bemerkungen unter Ziffer (3) (S. 42).

Für den Einfluß der Feldstärke auf die spektrale Zusammensetzung der Elektrolumineszenzemission ergibt sich also, daß das Verhältnis der Rekombinationen pro Feldperiode über die Zentren mit blauer und grüner Cu-Lumineszenz von der Ladungsträgerdichte unabhängig ist. Dagegen werden mit zunehmender Feldstärke die Rekombinationsprozesse über die Cu-Zentren relativ zu den Übergängen, die zur Mn-Lumineszenz führen, bevorzugt.

524 Der Einfluß der Feldfrequenz und der Temperatur auf die Spannungsabhängigkeiten der Modifikationsfaktoren und Strahlungsstärkeverhältnisse

Wurden bei den Messungen der Spannungsabhängigkeiten der Elektrolumineszenz Feldfrequenz oder Leuchtstofftemperatur als Parameter variiert ($100\ Hz \leq f \leq 20\ kHz$; $78\ ^{o}K \leq T \leq 293\ ^{o}K$), so blieben insbesondere die experimentellen Ergebnisse (4) und (9) weiterhin gültig. Daraus folgt, daß die F e l d s t ä r k e - u n a b h ä n g i g k e i t der Modifikationsfaktoren und Strahlungsstärkeverhältnisse für die blaue und die grüne Cu-Emission (Resultate (10) bzw. (13)) durch Änderungen der Feldfrequenz und der Temperatur innerhalb der angegebenen Bereiche n i c h t b e e i n f l u ß t wird. Jedoch erweisen sich die Konstanten B und C als Funktionen dieser Parameter. In Bild 11 sind für zwei Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu;Co) die bei 78 ^{o}K gemessenen Spannungscharakteristika der blauen und grünen Cu-Lumineszenz dargestellt (vgl. Bild 8).

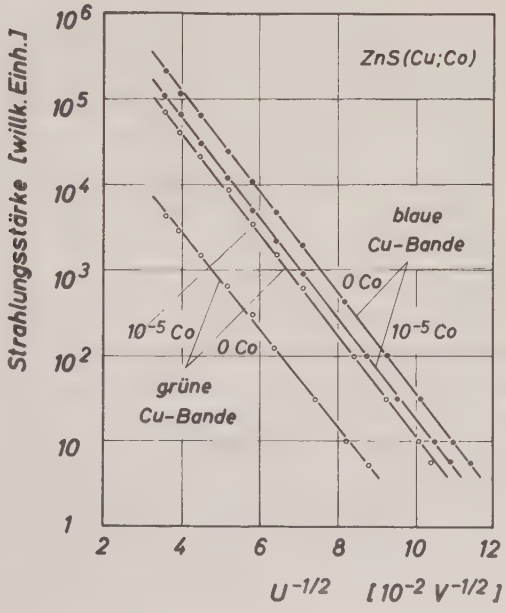

Bild 11:
Spannungsabhängigkeiten der blauen und grünen Lumineszenz der Leuchtstoffe ZnS(Cu;0 Co) und ZnS(Cu;10^{-5} Co)
Anregungsbedingungen:
f = 200 Hz; T = 78 ^{o}K

53 Messungen der Elektrolumineszenz in Abhängigkeit von der Feldfrequenz

Bei experimentellen Untersuchungen über den Einfluß der Frequenz des anregenden elektrischen Wechselfeldes auf die mittlere Elektrolumineszenzstrahlungsstärke wird häufig ein linearer Zusammenhang L(f) beobachtet. Dieser ist auf den Bereich niedrigerer Feldfrequenzen beschränkt (i.a. auf $f < 1$ kHz) und wird zu höheren Feldfrequenzen hin durch zunehmende Sublinearität abgelöst (Sättigungstendenz).

Die Elektrolumineszenzemission ist mit der doppelten Frequenz des anliegenden Feldes moduliert ("Leuchtwelle"). Die Linearität der Frequenzcharakteristika ist zu verstehen, solange pro Halbperiode des Feldes (pro Leuchtwellenmaximum) dieselbe Lichtsumme emittiert wird. Das setzt voraus, daß im stationären Zustand die Zahl der in jeder Feldperiode am Anregungs- bzw. Emissionsakt der Elektrolumineszenz beteiligten Ladungsträger eine frequenzunabhängige Konstante ist. Dabei müssen bei exakt linearer L(f)-Beziehung alle Emissionsprozesse innerhalb des Zeitintervalls einer halben Periodendauer abgeschlossen sein. Für den Effekt der sublinearen Zunahme der Strahlungsstärke mit der Feldfrequenz bzw. der Sättigung bei höheren Frequenzen ist die Abklingzeit des Leuchtens verantwortlich zu machen. Bei hinreichend hohen Frequenzen wird die Zeit, die für den Ablauf der Elektronenprozesse der Elektrolumineszenz notwendig ist, groß im Vergleich zur Periodendauer. Infolge der Trägheit dieser Vorgänge klingt die Emission des Leuchtstoffs beim Vorzeichenwechsel des Feldes nicht mehr auf Null ab, bevor die folgende Anregung einsetzt.

Dem Studium der Frequenzcharakteristika der Elektrolumineszenzemission kommt für die vorliegende Arbeit besondere Bedeutung zu, weil über diese der Einfluß der Z e i t auf den Ablauf von Prozessen der Ladungsträgerumverteilung zwischen verschiedenartigen Rekombinationszentren verfolgt werden kann.

Die Untersuchungen der Abhängigkeit der m i t t l e r e n Strahlungsstärke Fe-, Co- und Ni-haltiger Phosphore von der Feldfrequenz wurden im Intervall zwischen 30 Hz und 50 kHz durchge-

führt. Da sich sowohl die Emission als auch der Frequenzbereich über mehrere Größenordnungen erstrecken, werden Kurven L(f) in doppeltlogarithmischem Maßstab abgebildet. Die Steigung in jedem Kurvenpunkt dieser Darstellungen bedeutet die Potenz n in einer Abhängigkeit $L \sim f^n$, wenn man sich das fragliche Kurvenstück durch ein solches Potenzgesetz beschrieben denkt. Die Einheiten auf der Ordinatenachse sind willkürlich, weil nur relative Messungen der Elektrolumineszenzstrahlungsstärke interessieren.

531 Eigenschaften der Leuchtstoffe ohne Zusatz von Fe, Co und Ni

Bereits an den killerfreien Elektroluminophoren, die in Vorversuchen unter verschiedenen Bedingungen präpariert worden waren, zeigte sich, daß die spektral in Einzelbanden zerlegte Emission nicht immer linear mit steigender Feldfrequenz zunimmt (vom Sättigungsgebiet ist abgesehen). Es wurde auch super- und sublineares Verhalten gefunden. Die Beobachtungen lassen sich folgendermaßen klassifizieren:

(1) Emittierten die Leuchtstoffe nur in e i n e r B a n d e (blaue oder grüne Cu-Bande), so stieg die Strahlungsstärke im Bereich bis etwa 2 kHz linear oder etwas schwächer als linear mit der Feldfrequenz, ehe sich Sättigungstendenz bemerkbar machte. Die Annäherung an die Linearität war für die blaue Cu-Emission stets besser erfüllt als für die grüne Cu-Emission.

(2) Für M e h r b a n d e n p h o s p h o r e (Emissionsbanden bei 455 nm, 515 nm, 575 nm) ließ sich dagegen das Frequenzverhalten der Elektrolumineszenz nicht mehr durch ein Gesetz $L \sim f^n$ mit $n \approx 1$ beschreiben. Vielmehr erwies sich n selbst als Funktion der Frequenz. Während nur (wenigstens für einen begrenzten Frequenzbereich) die blaue Emission superlinear anstieg, nahm gleichzeitig die grüne Emission sehr viel schwächer als linear zu. Ein Beispiel stellen die L(f)-Kurven des Co-freien Leuchtstoffs ZnS(Cu) in Bild 12 dar. Qualitativ entsprechende Beobachtungen wurden auch für die Dreibanden-

leuchtstoffe der Zusammensetzung ZnS(Cu,Mn) gemacht, wobei die sublineare Abhängigkeit der Mn-Lumineszenz von der Feldfrequenz noch ausgeprägter war als für die grüne Cu-Emission.

Die s p e k t r a l e V e r t e i l u n g der Elektrolumineszenz von Mehrbandenphosphoren ist daher f r e q u e n z a b h ä n g i g . Es ergibt sich eine Verschiebung zugunsten der jeweils k ü r z e r w e l l i g e n Emission, wenn die Frequenz des Wechselfeldes erhöht wird. Einzelheiten über den Zusammenhang zwischen den Strahlungsstärkeverhältnissen aus den Einzelbanden und der Feldfrequenz werden in den Abschnitten 533 und 535 noch näher besprochen.

532 Der Einfluß von Rekombinationszentren der Eisengruppenelemente auf die Frequenzcharakteristika

Die Verteilung der Rekombinationsprozesse pro Halbperiode auf die verschiedenen Leuchtzentrenarten wird nach den Darlegungen des vorigen Abschnittes durch die Feldfrequenz gesteuert. Die Anwesenheit von Löschzentren der Eisengruppenelemente bewirkt nun, daß die Rekombinationsraten in ihrer Abhängigkeit von der Feldfrequenz z u s ä t z l i c h beeinflußt werden. Diese Tatsache bringt Bild 12 zum Ausdruck. Die Darstellung zeigt die Strahlungsstärken der blauen und der grünen Cu-Emission als Funktion der Feldfrequenz bei verschiedenem Co-Gehalt der Elektrolumino-phore ZnS(Cu;Co).

Die Frequenzabhängigkeiten der Elektrolumineszenz werden durch die Dotierung der Leuchtstoffe mit Co deutlich modifiziert. Für alle Co-haltigen Phosphore der Serie ZnS(Cu;Co) ist charakteristisch, daß ihre Emissionsstrahlungsstärke schneller mit steigender Frequenz des Feldes wächst als die Strahlungsstärke des entsprechenden Co-freien Leuchtstoffs ZnS(Cu). Diese Aussage hat nicht nur für die blaue und grüne Emissionsbande Gültigkeit, sondern auch für die Mn-Lumineszenz der Elektroluminophore der Serie ZnS(Cu,Mn;Co). Als Maß für die Stärke der Lumineszenzzunahme mit steigender Frequenz können die Maximalsteigungen n_{max} der Kurven

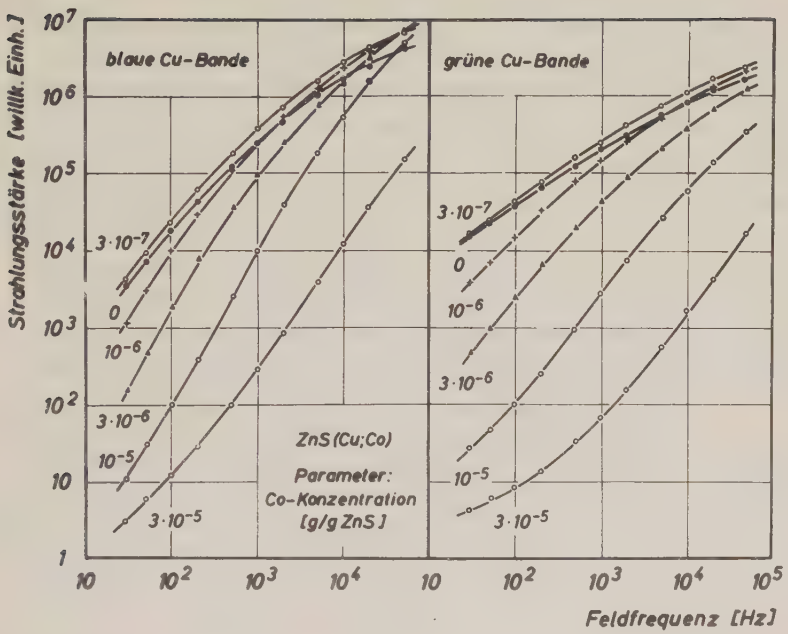

Bild 12: Frequenzabhängigkeiten der blauen und grünen Cu-Lumineszenz der Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu;Co) mit abgestuftem Co-Gehalt
Anregungsbedingungen: U = 300 V; T = 293 °K

$\log L^{(k)}(\log f)$ im Frequenzintervall zwischen 30 Hz und 50 kHz angesehen werden. Es zeigt sich, daß die n_{max} zunächst monoton mit steigendem Co-Gehalt der Leuchtstoffe zunehmen, um schließlich für eine Co-Konzentration von etwa 10^{-5} g/g ZnS einen größten Wert zu erreichen. Zum Vergleich seien einige Daten angeführt: Die Maximalsteigungen für die blaue und die grüne Cu-Lumineszenz des Leuchtstoffs ZnS(Cu;10^{-5}Co) betragen n_{max} = 2,1 bzw. n_{max} = 1,6; unter den angegebenen Anregungsbedingungen wächst demnach die blaue Emission bereits mehr als quadratisch mit der Feldfrequenz, und auch die grüne Emission zeigt einen superlinearen Anstieg. Die maximale Lumineszenzzunahme für den entsprechenden Co-freien Phosphor ZnS(Cu) im durchmessenen Frequenzbereich erfolgt dagegen nur proportional $f^{1,4}$ für die blaue Bande

und proportional $f^{0,8}$ für die grüne Bande. Steigender Co-Gehalt der Leuchtstoffe bis etwa 10^{-5} g Co/g ZnS ruft also wachsende Superlinearität der Frequenzabhängigkeiten der Elektrolumineszenz hervor. Es ist bemerkenswert, daß für eine weitere Zunahme der Co-Konzentration die Maximalsteigungen n_{max} offenbar wieder kleiner werden, wie besonders deutlich für die blaue Cu-Emission des Leuchtstoffs ZnS(Cu; $3 \cdot 10^{-5}$Co) zu sehen ist. Die Frequenzcharakteristika für die Phosphore mit 10^{-5} und $3 \cdot 10^{-5}$ g Co/g ZnS durchlaufen in doppeltlogarithmischer Darstellung außerdem einen Wendepunkt, der mit steigendem Co-Gehalt zu höheren Frequenzen wandert. Für die Elektroluminophore, die weniger stark Co-dotiert sind, ist die Existenz eines Wendepunktes im Frequenzgebiet < 30 Hz anzunehmen, das den Messungen nicht mehr zugänglich war. Auch für Fe- und Ni-haltige Leuchtstoffe tritt ein Wendepunkt im Meßbereich nicht auf. Davon abgesehen, sind die bisher beschriebenen Eigentümlichkeiten der log $L^{(k)}$(log f)-Kurvenscharen Co-haltiger Phosphore auch für Leuchtstoffe mit Fe- und Ni-Zusätzen charakteristisch. Die auftretenden Unterschiede sind ausschließlich quantitativer Natur.

Aus den Frequenzabhängigkeiten der Elektrolumineszenz killerdotierter Phosphore folgt, daß sich die Auslöschung der Emission durch die Rekombinationszentren der Eisengruppenelemente mit der Periodendauer ändert. Die Elektrolumineszenzemission erfährt besonders bei niedrigen Frequenzen eine intensive Schwächung. Wird die Feldfrequenz erhöht, so nimmt die Auslöschung kontinuierlich ab und geht schließlich oberhalb einer vom Co-Gehalt der Leuchtstoffe abhängigen Grenzfrequenz in eine Elektrolumineszenzverstärkung über. Für den Leuchtstoff ZnS(Cu;$3 \cdot 10^{-7}$Co) ist die Strahlungsstärke der blauen und der grünen Cu-Emission über den gesamten Meßbereich größer als für den entsprechenden Co-freien Leuchtstoff. Der Verstärkungseffekt scheint aber nur für Co-dotierte Elektroluminophore aufzutreten (Abschnitt 534).

Die Abhängigkeit der Lumineszenzauslöschung von der Periodendauer läßt sich noch übersichtlicher an Hand der Frequenzcharak-

teristika der Modifikationsfaktoren diskutieren. Diese sind für die grüne Bande der Leuchtstoffe ZnS(Cu;Co) in Bild 13 und für die blaue Bande der Leuchtstoffe ZnS(Cu,Mn;Fe) in Bild 14 dargestellt. Es können drei Frequenzbereiche der $M^{(k)}(\log f)$-Kurven (Bild 13) unterschieden werden:

(1) Die Modifikationsfaktoren streben bei hinreichend niedrigen Feldfrequenzen gegen den konstanten Wert $M_o^{(k)} = 0$. Abnehmender Gehalt der Elektroluminophore an Elementen der Eisengruppe verschiebt die Kurven zu niedrigeren Frequenzen, so daß das Gebiet f r e q u e n z u n a b h ä n g i g e r M o d i f i k a t i o n s f a k t o r e n für geringere Killerdotierungen nicht mehr im Meßbereich liegt.

(2) In dem zu höheren Frequenzen hin sich anschließenden Mittelteil nehmen die Modifikationsfaktoren zu. Die l u m i n e s z e n z l ö s c h e n d e W i r k u n g der Eisengruppenelemente wird also mit s t e i g e n d e r F r e q u e n z k l e i n e r . Die Modifikationsfaktoren durch-

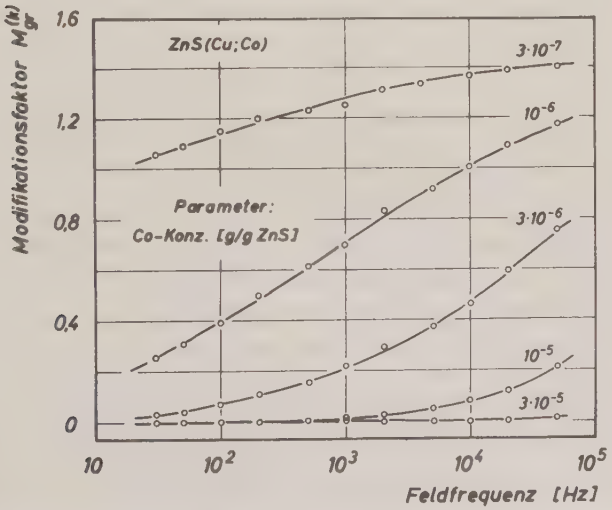

Bild 13: Frequenzabhängigkeiten des Modifikationsfaktors für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu;Co) mit abgestuftem Co-Gehalt (grüne Cu-Lumineszenz)
Anregungsbedingungen: U = 300 V; T = 293 °K

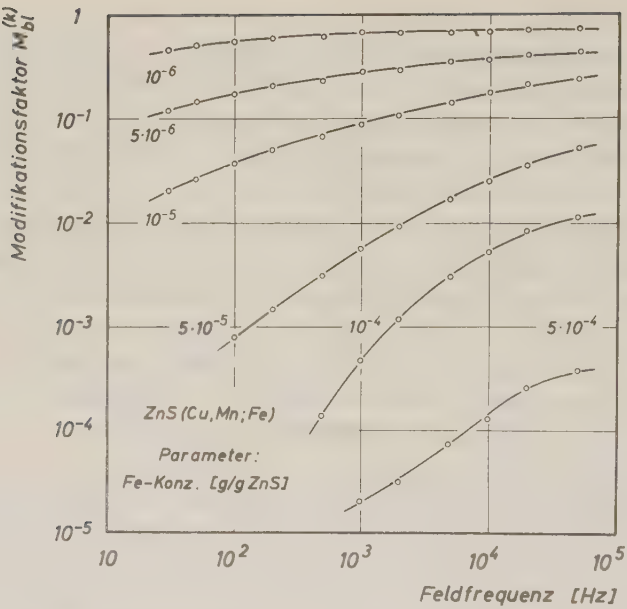

Bild 14: Frequenzabhängigkeiten des Modifikationsfaktors für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu,Mn;Fe) mit abgestuftem Fe-Gehalt (blaue Cu-Lumineszenz)
Anregungsbedingungen: U = 300 V; T = 293 °K

laufen in der $M^{(k)}$(log f)-Darstellung einen Wendepunkt, der sich in den Bereich höherer Frequenzen verschiebt, wenn der Löschzentrengehalt der Leuchtstoffe zunimmt.

(3) Wird die Feldfrequenz weiter erhöht, so tritt erneut ein Bereich auf, in welchem sich die Modifikationsfaktoren asymptotisch einem konstanten Wert nähern. Die A u s l ö s c h u n g in diesem Gebiet ist daher f r e q u e n z u n a b h ä n g i g . Der Grenzwert $M_{\infty}^{(k)}$ der Modifikationsfaktoren ist eine Funktion der Killerkonzentration. Bild 14 zeigt, daß er um so kleiner ist, je stärker die Leuchtstoffe mit Elementen der Eisengruppe dotiert sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für genügend k u r z e und für genügend l a n g e P e r i o d e n d a u e r n das V e r h ä l t n i s a u s d e n Ü b e r g ä n g e n über die

Niveaus der Leuchtzentren und der Killerzentren frequenzunabhängig ist. Dazwischen liegt ein Übergangsbereich, in welchem die Wirksamkeit der Löschzentren mit steigender Feldfrequenz abnimmt. Infolgedessen werden gleichzeitig die optischen Rekombinationsprozesse über die Lumineszenzzentren begünstigt.

533 Die Frequenzabhängigkeiten der Strahlungsstärkeverhältnisse und ihre Beeinflussung durch Löschzentren

In Abschnitt 531 wurde schon kurz beschrieben, daß sich die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz von killerfreien Mehrbandenphosphoren zugunsten der jeweils kürzerwelligen Emission verschiebt, wenn die Feldfrequenz erhöht wird. Hierüber ist vielfach berichtet worden (z.B.[20]). Eine entsprechende Erscheinung tritt bei der Photolumineszenz für eine Zunahme der Anregungsintensität auf. Beide Phänomene werden gewöhnlich mit einer Energiewechselwirkung durch Ladungsträgerumverteilungen zwischen den Rekombinationszentren erklärt[38,39]. In diesem Zusammenhang ist bedeutsam, wie die Dotierung von Elektroluminophoren mit Fe, Co und Ni die Frequenzabhängigkeiten der Strahlungsstärkeverhältnisse beeinflußt. Die Bilder 15 und 16 geben für die Leuchtstoffe der Serien ZnS(Cu,Mn;Co) bzw. ZnS(Cu;Co) die Farbverhältnisse als Funktion der (logarithmisch aufgetragenen) Feldfrequenz wieder. Scharparameter ist die Co-Konzentration der Phosphore. Qualitativ entsprechende Kurven haben sich auch für die Leuchtstoffe der übrigen Serien ergeben.

Die Frequenzcharakteristika der Strahlungsstärkeverhältnisse lassen sich ebenso wie die Frequenzabhängigkeiten der Modifikationsfaktoren (Abschnitt 532) in drei Teilstücke zerlegen. Das bringt besonders deutlich Bild 15 zum Ausdruck. Durch die starke Verlagerung der Kurven $Q_{bl,ge}^{(k)}(\log f)$ mit steigendem Co-Gehalt in Richtung der Abszissenachse wird jeder dieser Abschnitte im Meßbereich sichtbar. Dabei entsteht der Eindruck, daß die Co-Dotie-

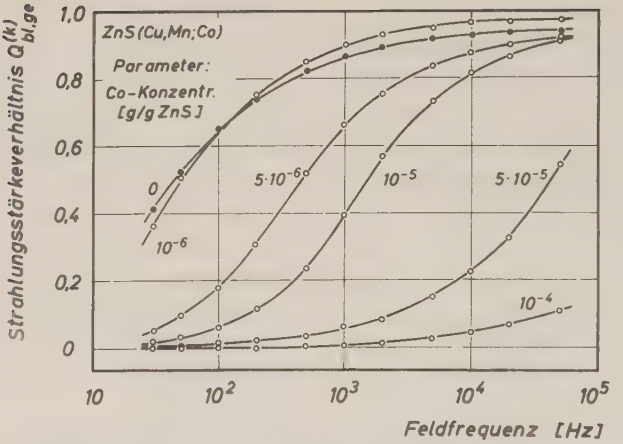

Bild 15: Frequenzabhängigkeiten des Strahlungsstärkeverhältnisses $Q_{bl,ge}$ für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu, Mn;Co) mit abgestuftem Co-Gehalt

Anregungsbedingungen: U = 300 V; T = 293 °K

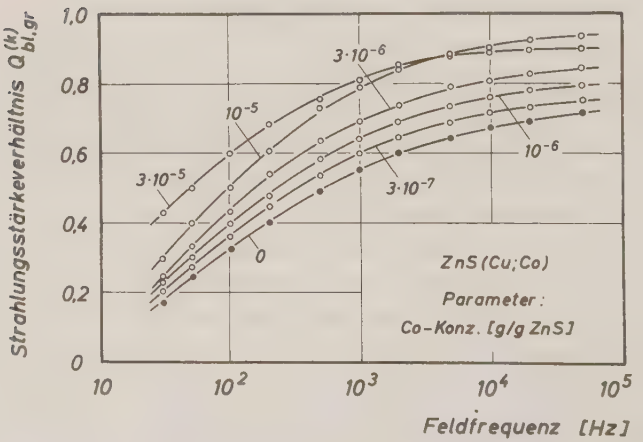

Bild 16: Frequenzabhängigkeiten des Strahlungsstärkeverhältnisses $Q_{bl,gr}$ für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu; Co) mit abgestuftem Co-Gehalt

Anregungsbedingungen: U = 300 V; T = 293 °K

rung eine reine Parallelverschiebung der Kurven hervorruft. In ihrem Mittelteil durchlaufen die Kurven ein Intervall, in welchem die Strahlungsstärkeverhältnisse für jeden Leuchtstoff mit steigender Frequenz zunehmen. Das bedeutet, daß in gleicher Richtung die kürzerwellige Elektrolumineszenz bevorzugt emittiert wird. Zu längeren und kürzeren Periodendauern hin schließen sich Frequenzbereiche an, in welchen die Strahlungsstärkeverhältnisse asymptotisch gegen einen Grenzwert streben. Die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenzemission wird also innerhalb dieser Bereiche durch Änderungen der Feldfrequenz nicht beeinflußt. Für die Kurvenschar $Q_{bl,gr}^{(k)}(\log f)$ tritt das Gebiet konstanter Strahlungsstärkeverhältnisse bei niedrigen Frequenzen nicht mehr im Meßbereich in Erscheinung.

Die Bilder 15 und 16 beantworten außerdem die Frage nach der Abhängigkeit der spektralen Zusammensetzung der Emission von der Killerkonzentration bei konstanten Anregungsbedingungen. Dabei zeigt sich merkwürdigerweise ein unterschiedlicher Einfluß auf die Farbverhältnisse $Q_{bl,ge}$ und $Q_{bl,gr}$:

(1) Die Strahlungsstärkeverhältnisse $Q_{bl,ge}$ nehmen ab, wenn die Co-Konzentration der Leuchtstoffe erhöht wird (Bild 15). Offenbar wird die gelbe Emission des Mn durch die Rekombinationszentren der Eisengruppenelemente weniger gelöscht als die Cu-Lumineszenz. Die Löschzentren bewirken also eine Verschiebung der spektralen Emissionsverteilung zugunsten der längerwelligen Bande.

(2) Die Strahlungsstärkeverhältnisse $Q_{bl,gr}$ nehmen zu, wenn die Co-Konzentration der Leuchtstoffe erhöht wird (Bild 16). Die Löschzentren bewirken in diesem Fall eine Verschiebung der spektralen Emissionsverteilung zugunsten der kürzerwelligen Bande. Die durch die Co-Dotierung hervorgerufene Blauverschiebung des Verhältnisses $Q_{bl,gr}$ ist dabei um so intensiver, je höher die Feldfrequenz ist.

Die Änderung der spektralen Zusammensetzung der Elektrolumineszenz durch die Dotierung der Phosphore mit Fe, Co und Ni re-

sultiert aus der unterschiedlichen lumineszenzlöschenden Wirkung dieser Elemente auf die einzelnen Emissionsbanden. Da einerseits die Konzentration wirksamer Löschzentren mit steigender Frequenz kleiner wird (Abschnitt 532), andererseits die Blauverschiebung des Verhältnisses $Q_{bl,gr}$ in gleicher Richtung zunimmt, muß angenommen werden, daß sich in diesem Fall ein zusätzlicher Einfluß geltend macht. Wahrscheinlich sind bereits kristallchemische Vorgänge bei der Phosphorpräparation von Bedeutung (Abschnitt 622).

534 Der Verstärkungseffekt bei Co-Dotierung

Unter geeigneten Voraussetzungen vermag die Dotierung von ZnS-Leuchtstoffen mit C o die Elektrolumineszenz zu v e r s t ä r k e n . Das ist bemerkenswert, zumal gerade Co unter den Eisengruppenelementen auch am stärksten auslöschend wirkt.

Für die bei Bild 9 zugrunde liegenden Anregungsbedingungen tritt eine Elektrolumineszenzverstärkung nur für Co-Zusätze unter $3 \cdot 10^{-6}$ g/g ZnS auf. Die Bilder 12 und 13 zeigen darüberhinaus, daß diese Erscheinung um so deutlicher ausgeprägt ist, je h ö h e r d i e F e l d f r e q u e n z gewählt wird. Deshalb beobachtet man den Verstärkungseffekt schließlich auch bei höheren Co-Konzentrationen, wenn nur die Frequenz hinreichend hoch ist. Während beispielsweise (Bild 12) die blaue Bande des Phosphors ZnS(Cu;$3 \cdot 10^{-7}$Co) eine permanente Verstärkung über den gesamten Meßbereich erfährt, werden für Co-Dotierungen von 10^{-6}, $3 \cdot 10^{-6}$ und 10^{-5} g/g ZnS die Emissionsstrahlungsstärken erst ab 1,6 kHz, 13 kHz bzw. 40 kHz größer als für den entsprechenden Co-freien Leuchtstoff. Bild 13 ist außerdem zu entnehmen, daß die Elektrolumineszenzverstärkung offenbar nicht unbegrenzt mit der Feldfrequenz wächst, sondern einem konstanten Wert zustrebt.

In Bild 12 deutet sich an der oberen Meßgrenze für die zur Serie ZnS(Cu;Co) gehörende Kurvenschar (blaue Cu-Bande) an, daß der Leuchtstoff mit einem Gehalt von $3 \cdot 10^{-6}$ g Co/g ZnS den mit 10^{-6} g Co/g ZnS und dieser den Leuchtstoff mit $3 \cdot 10^{-7}$ g Co/g ZnS für noch höhere Feldfrequenzen an Strahlungsstärke übertrifft.

Daraus ist zu schließen, daß der Verstärkungseffekt mit der Co-Konzentration zunimmt.

Wie erwähnt, zeigt sich der Elektrolumineszenzverstärkungseffekt an den vorliegenden Leuchtstoffen ausschließlich bei Co-Dotierung. Er tritt für jede Emissionsbande auf. In der Literatur finden sich zur Frage der Lumineszenzverstärkung an ZnS(Cu)-Systemen durch Elemente der Eisengruppe keine einheitlichen Mitteilungen:

(1) GOLDBERGs[36] Untersuchungen an Phosphoren mit entweder blauer oder grüner Cu-Emission zeigten den Effekt nur für die blaue Elektrolumineszenz, jedoch außer für Co- auch für Fe- und Ni-Zusätze.

(2) LEHMANN[37] (an ZnS(Cu;Co)) und JAFFE[47] (an ZnS(Cu;Fe), blaue Emission) haben über eine Elektrolumineszenzverstärkung nicht berichtet.

(3) ARPIARIAN[28,32] fand unter UV- und Röntgenstrahlanregung eine Verstärkung der Phosphoreszenz für Co-Dotierung (keine Angabe über die Emission). Die Verstärkung war auf einen engen Co-Konzentrationsbereich beschränkt. Dagegen manifestierte sich die Anwesenheit von Fe- und Ni-Zentren durch eine stetige Abnahme der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz mit steigendem Gehalt der Leuchtstoffe an diesen Elementen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind also qualitativ mit denen ARPIARIANs verträglich. Auch die Beobachtung von JAFFE widerspricht nicht den Messungen. Man hat es offenbar sowohl bei der Photo- als auch bei der Elektrolumineszenz mit einer mit der Lumineszenzauslöschung konkurrierenden Lumineszenzverstärkung durch Co zu tun. Für den Fall der Elektrolumineszenz ist der Verstärkungseffekt bei niedrigen Feldfrequenzen durch die starke lumineszenzlöschende Wirkung des Co überdeckt. Er tritt erst bei hinreichend hohen Frequenzen, für welche die Zahl wirksamer Löschzentren minimal wird, in Erscheinung.

535 Der Einfluß der Temperatur auf die Frequenzabhängigkeiten der Modifikationsfaktoren und Strahlungsstärkeverhältnisse

Die vorigen Abschnitte haben gezeigt, daß die Modifikationsfaktoren und die Strahlungsstärkeverhältnisse aus den Teilemissionen durch die Periodendauer in charakteristischer Weise beeinflußt werden, so daß sich daraus am besten Schlüsse über die Natur der Störstellenwechselwirkung ziehen lassen. Es erschien daher vielversprechend, den T e m p e r a t u r e i n f l u ß auf die Modifikationsfaktoren und Strahlungsstärkeverhältnisse im Zusammenhang mit Messungen der F r e q u e n z a b h ä n g i g k e i t e n dieser Größen zu verfolgen. Nimmt man an, daß die Energiewechselwirkung zwischen den Störstellen durch Ladungsträgertransportprozesse über die Bänder geschieht[38,39], dann sollten die Abhängigkeiten M(f) und Q(f) durch die Temperatur deutlich modifiziert werden.

Im folgenden werden ausschließlich Untersuchungen der Cu-Elektrolumineszenz ausgewertet. In Bild 17 sind für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu;Co) zunächst die bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs aufgenommenen Frequenzcharakteristika der blauen und grünen Emissionsbande dargestellt. Die abgebildeten Kurvenscharen sind zum Vergleich den entsprechenden bei Zimmertemperatur gemessenen (Bild 12; die absoluten Strahlungsstärken sind nicht vergleichbar) gegenüberzustellen.

Für killerfreie Mehrbandenphosphore wurde in Abschnitt 531 beschrieben, daß bei Zimmertemperatur die jeweils kürzerwellige Emission s u p e r l i n e a r e s , die jeweils längerwellige Emission s u b l i n e a r e s Frequenzverhalten zeigt. Bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs wachsen dagegen die Strahlungsstärken der blauen und der grünen Cu-Bande näherungsweise l i n e a r mit der Feldfrequenz. Die Strahlungsstärke jeder Bande verhält sich daher so, wie für die Frequenzabhängigkeit der Emission von Einbandenleuchtstoffen zu erwarten ist. Auch die typische Eigenschaft von Elektroluminophoren mit Fe-, Co- oder Ni-Zusätzen, bei Zimmertemperatur einen schnelleren Anstieg der Strahlungsstärke mit der Frequenz im Vergleich zum entsprechenden killerfreien Leuchtstoff zu haben, verschwindet mit abnehmender

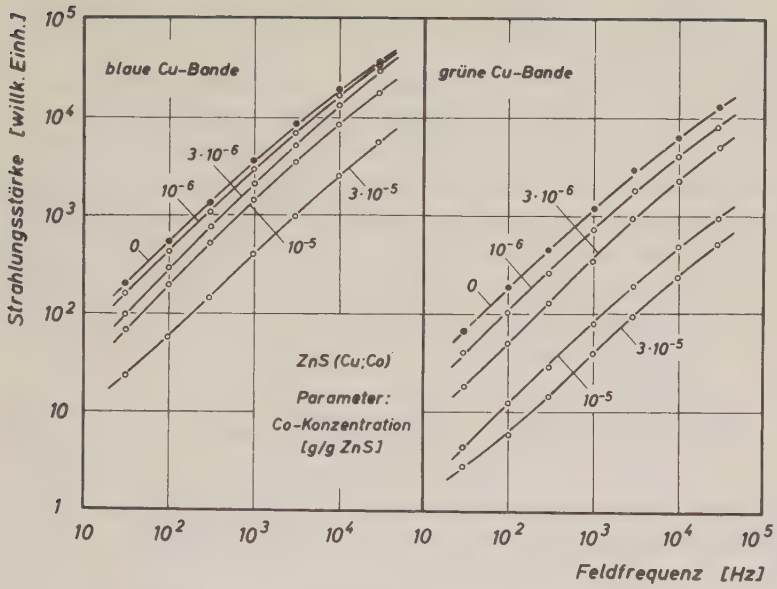

Bild 17: Frequenzabhängigkeiten der blauen und grünen Cu-Lumineszenz von Leuchtstoffen der Serie ZnS(Cu;Co) mit abgestuftem Co-Gehalt
Anregungsbedingungen: U = 300 V; T = 78 °K

Leuchtstofftemperatur. Die log $L^{(k)}$(log f)-Kurven für die blaue und grüne Cu-Lumineszenz von Phosphoren mit abgestuftem Co-Gehalt gehen in eine Schar etwa paralleler Geraden mit annähernd l i n e a r e r Frequenzabhängigkeit über, wenn auf 78 °K abgekühlt wird (vom einsetzenden Sättigungsbereich ist abzusehen).

Es ergeben sich nachstehende Folgerungen für den Einfluß der Temperatur auf die Frequenzabhängigkeiten der Elektrolumineszenzauslöschung und der Strahlungsstärkeverhältnisse:

(1) Der M o d i f i k a t i o n s f a k t o r , der bei Zimmertemperatur mit steigender Feldfrequenz bis zu einem Grenzwert zunimmt (Abschnitt 532), ist bei Stickstofftemperatur über den gesamten Frequenzmeßbereich k o n s t a n t :

$$M^{(k)}(f) = \text{const} \quad (T = 78\ ^{\circ}K) \quad . \qquad (14)$$

Die Auslöschung durch die Elemente der Eisengruppe ist also bei hinreichend tiefer Temperatur frequenzunabhängig. Diese Eigenschaft ist in Bild 18 für die blaue Cu-Emission der Leuchtstoffe ZnS(Cu, Mn;Fe) zu sehen. Ein Vergleich dieser Kurvenschar mit der in Bild 14 dargestellten läßt erkennen, daß sich der bei Zimmertemperatur gemessene Modifikationsfaktor eines Leuchtstoffs für hohe Frequenzen asymptotisch dem konstanten, bei Stickstofftemperatur gemessenen Modifikationsfaktor (14) annähert:

$$M^{(k)}(f) \longrightarrow M^{(k)}_{T=78^{\circ}K} = \text{const} \quad (f \text{ zunehmend}) \quad . \qquad (15)$$

Aus diesen Darlegungen folgt weiterhin, daß bei konstanter anregender Spannung und Frequenz der Modifikationsfaktor

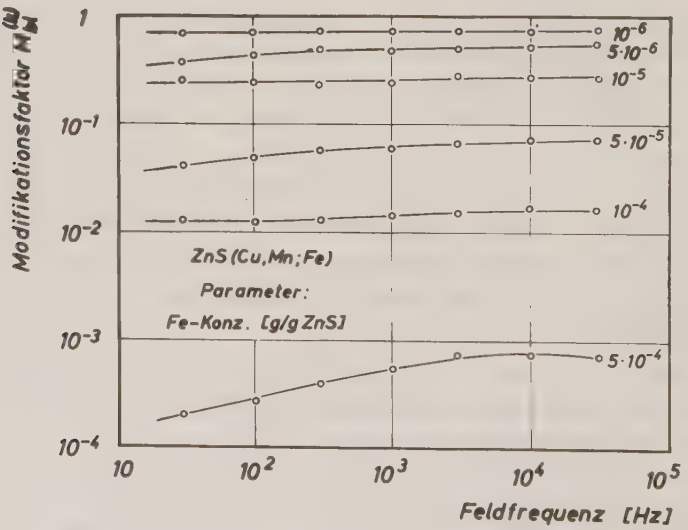

Bild 18: Frequenzabhängigkeiten des Modifikationsfaktors für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu,Mn;Fe) mit abgestuftem Fe-Gehalt (blaue Cu-Lumineszenz)
Anregungsbedingungen: U = 300 V; T = 78 $^{\circ}$K

eines Leuchtstoffs mit fallender Temperatur auf $M^{(k)}_{T=78^{o}K}$ anwächst. Das bedeutet, daß die l u m i n e s z e n z l ö s c h e n d e W i r k u n g der Eisengruppenelemente b e i A b k ü h l u n g des Leuchtstoffs b i s z u e i n e m G r e n z w e r t a b n i m m t .

Während auch für die Elektroluminophore der Serie ZnS(Cu;Co) die Aussage (14) gilt (Bild 17), wird eine asymptotische Annäherung der Modifikationsfaktoren für höhere Feldfrequenzen gemäß (15) an die bei 78 °K gemessenen Modifikationsfaktoren für diese Leuchtstoffe nicht beobachtet. Der Grund liegt darin, daß der bei Zimmertemperatur und hohen Frequenzen auftretende V e r s t ä r k u n g s e f f e k t an Co-dotierten Phosphoren (Abschnitt 534) b e i S t i c k s t o f f t e m p e r a t u r weitgehend a b g e n o m m e n hat.

(2) Das S t r a h l u n g s s t ä r k e v e r h ä l t n i s $Q^{(k)}_{bl,gr}$, das sich bei Zimmertemperatur mit steigender Feldfrequenz zugunsten der kürzerwelligen Emission verschiebt (Abschnitt 533), ist bei Stickstofftemperatur für jeden Leuchtstoff der Serie ZnS(Cu;Co) über den gesamten Frequenzmeßbereich k o n s t a n t (Bild 19):

$$Q^{(k)}_{bl,gr}(f) = \text{const} \quad (T = 78\ ^{o}K) \quad . \qquad (16)$$

Die s p e k t r a l e V e r t e i l u n g der Elektrolumineszenz ist also bei hinreichend t i e f e r T e m p e r a t u r f r e q u e n z u n a b h ä n g i g . Wie aus Bild 19 zusätzlich hervorgeht, streben die bei Zimmertemperatur gemessenen Strahlungsstärkeverhältnisse $Q^{(k)}_{bl,gr}$ für hohe Frequenzen a s y m p t o t i s c h g e g e n d i e k o n s t a n t e n , b e i S t i c k s t o f f t e m p e r a t u r g e m e s s e n e n S t r a h l u n g s s t ä r k e v e r h ä l t n i s s e (16) :

$$Q^{(k)}_{bl,gr}(f) \longrightarrow (Q^{(k)}_{bl,gr})_{T=78^{o}K} \quad (f \text{ zunehmend}) \quad . \qquad (17$$

Diese Tatsache bringt auch Bild 20 zum Ausdruck. In dieser

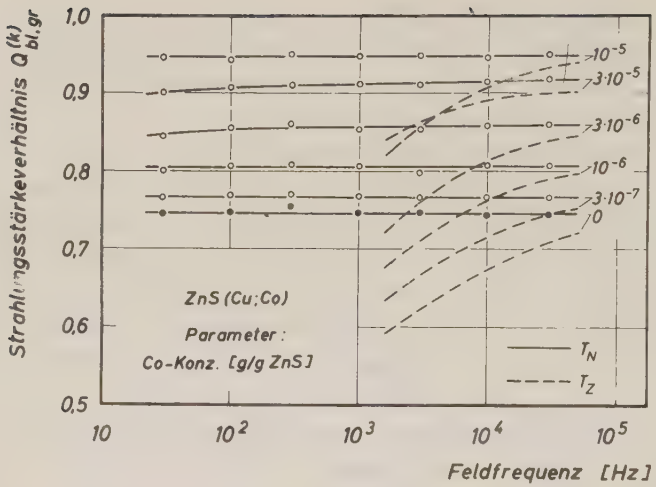

Bild 19: Frequenzabhängigkeiten des Strahlungsstärkeverhältnisses $Q_{bl,gr}$ für die Leuchtstoffe der Serie ZnS(Cu;Co) mit abgestuftem Co-Gehalt
Anregungsbedingungen: U = 300 V; T = 78 °K

Darstellung sind für sechs verschiedene Leuchtstofftemperaturen die Frequenzcharakteristika der Strahlungsstärkeverhältnisse $Q^{(o)}_{bl,gr}$ für den Co-freien Leuchtstoff ZnS(Cu;O Co) wiedergegeben.

Bild 20 zeigt außerdem, daß bei konstanter anregender Spannung und Frequenz das Strahlungsstärkeverhältnis mit abnehmender Temperatur gegen das frequenzunabhängige Farbverhältnis (16) konvergiert. Die spektrale Verteilung der aus der Cu-Emission bestehenden Elektrolumineszenz wird daher bei Abkühlung des Leuchtstoffs zugunsten der kürzerwelligen Lumineszenzemission (und zwar bis zum Grenzwert $(Q^{(k)}_{bl,gr})_{T=78°K}$) verschoben.

Aus den beschriebenen Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Prozesse der Energiewechselwirkung zwischen den verschiedenartigen Rekombinationszentren im Leuchtstoffkristallit (Cu-Störstellen mit blauer und grüner Emission, Killerstörstellen) stark

t e m p e r a t u r a b h ä n g i g sind. Insbesondere ist bei hinreichend t i e f e n T e m p e r a t u r e n in jeder Feldperiode die V e r t e i l u n g d e r R e k o m b i n a t i o n s p r o z e s s e auf die einzelnen Störstellenarten f r e q u e n z u n a b h ä n g i g .

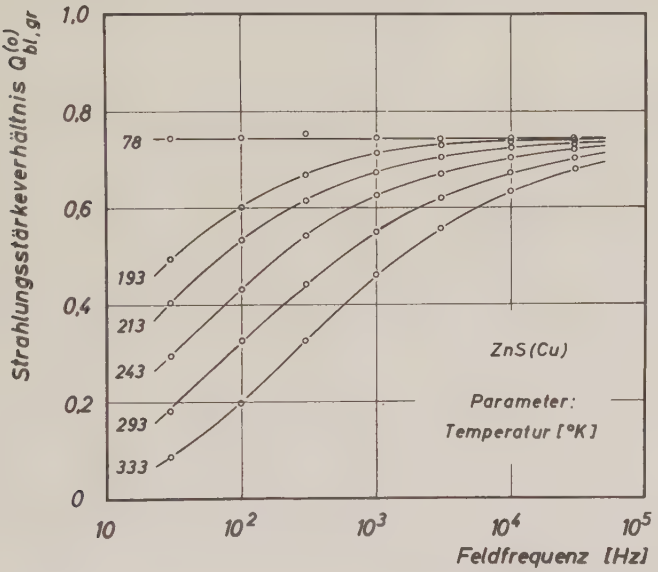

Bild 20: Frequenzabhängigkeiten des Strahlungsstärkeverhältnisses $Q_{bl,gr}$ für den Leuchtstoff ZnS(Cu;0 Co) bei verschiedenen Temperaturen

Anregungsbedingung: U = 300 V

54 Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Elektrolumineszenzstrahlungsstärke

Zur Klärung der Natur der Elektronenprozesse in Elektrolumineszenzphoren haben sich Untersuchungen des Verlaufs der Strahlungsstärke in der zeitlichen Zuordnung zum anregenden Wechselfeld als aufschlußreich erwiesen (z.B.[7-10]). Das gilt sowohl für das A n ` l i n g e n der Elektrolumineszenz während der ersten Perioden unmittelbar nach dem Einschalten des Feldes als auch für den nach mehreren Anregungsperioden sich einstellenden s t a t i o n ä r e n Z u s t a n d .

Die Elektrolumineszenz ist grundsätzlich mit der doppelten Frequenz des elektrischen Feldes moduliert (L e u c h t w e l l e) , wenn ein aus vielen emittierenden Punkten oder Linien bestehendes Leuchtsystem untersucht wird. Dagegen stimmt die Emissionsfrequenz der diskreten leuchtenden Bereiche des Phosphorkristallits mit der des Feldes überein. Die beiden zu einer Feldperiode gehörenden Emissionsmaxima (H a u p t m a x i m a) entsprechen der Rekombination freier Elektronen, die nach Feldumkehr in die Lumineszenzzone zurücktransportiert werden. Sie haben aus Gründen der Asymmetrie der Kondensatorkonstruktion i.a. unterschiedliche Amplitudenhöhe. Vielfach treten in jeder Halbperiode noch zusätzlich sekundäre Leuchtmaxima (N e b e n m a x i m a) auf. Diese rühren von Elektronen her, die an flache Haftstellen gebunden sind und erst thermisch oder durch SCHOTTKY-Verminderung der Haftstellentiefe durch das Feld wieder befreit werden, ehe sie zeitlich verzögert rekombinieren. Sie entstehen meistens dann, wenn das äußere Feld (absolut genommen) kleiner wird. Bei höheren Feldfrequenzen ist das modulierte Leuchten einem konstanten Untergrund (G l e i c h k o m p o n e n t e) überlagert, weil die Elektrolumineszenzemission nicht mehr auf Null abnimmt, bevor in der folgenden Halbperiode die Anregung einsetzt. THORNTON[64] hat den Einfluß von Elektronen, die in tiefen Haftstellen gefangen sind, für die verlängerte Abklingzeit und damit für das Entstehen der Gleichkomponente verantwortlich gemacht.

Das monotone Anwachsen der modulierten Elektrolumineszenzstrahlungsstärke im Verlauf der ersten Anregungsperioden ist wesentlich darin begründet, daß leere Elektronenhaftstellen allmählich erst gefüllt werden. Bis heute ließ sich nicht klären, ob auch Ladungsträgervervielfachung zum Anklingvorgang der Elektrolumineszenz beiträgt oder ob die Konzentration freier Ladungsträger von der ersten Anregungshalbperiode an konstant ist.

541 Die Leuchtwellen der Elektrolumineszenz Fe-, Co- und Nihaltiger ZnS-Phosphore

Die Formelemente der Leuchtwellen von ZnS(Cu)-Elektrolumineszenzphoren erfahren einige typische Modifizierungen, wenn zusätzlich mit Elementen der Eisengruppe dotiert wird. In Bild 21 sind die Leuchtwellen der blauen Emissionsbande einiger Phosphore der Serie ZnS(Cu;Co) mit abgestuftem Co-Gehalt miteinander verglichen. Auf jedem Oszillogramm ist außerdem die Nullinie für die Elektrolumineszenzemission sowie die anregende Wechselspannung in phasenrichtiger Zuordnung registriert.

Die Elektrolumineszenz des Co-freien Ausgangsleuchtstoffs ZnS(Cu) hat eine sehr einfache Leuchtwellenform mit lediglich einem Emissionsmaximum (Hauptmaximum) pro Halbperiode des Feldes (Bild 21 a). Erst oberhalb einer Feldfrequenz von etwa 3 kHz tritt aus der rechten Flanke dieses Hauptmaximums ein sekundäres Leuchtmaximum hervor. Sein Auftreten bei chlorierend präparierten ZnS(Cu)-Elektroluminophoren ist bekannt und wird gewöhnlich verzögerten optischen Rekombinationsprozessen zugeschrieben, denen die Befreiung von Elektronen aus Haftstellen des Cl vorangeht (Cl-Nebenmaximum).

Ist der ZnS(Cu)-Elektroluminophor außerdem mit Co dotiert, so entsteht zusätzlich ein sekundärer Lichtblitz pro Halbperiode an der linken Flanke des zugehörigen Hauptmaximums (Bild 21 b-d). Dieses Co-Nebenmaximum ist im Vergleich zum primären Emissionsmaximum um so stärker ausgeprägt, je höher die Co-Konzentration des Phosphors ist und erreicht für die blaue

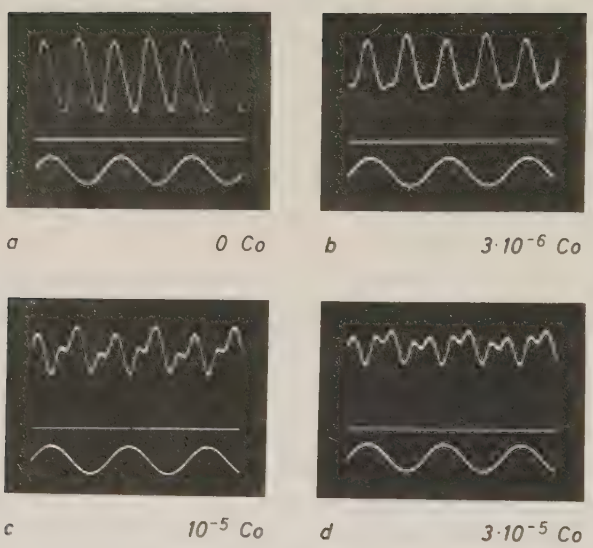

Bild 21: Leuchtwellen der blauen Cu-Lumineszenz von Phosphoren der Serie ZnS(Cu;Co) mit abgestuftem Co-Gehalt
Anregungsbedingungen: U = 450 V; f = 500 Hz; T = 293 ^{o}K

Cu-Lumineszenz bereits bei etwa $3 \cdot 10^{-5}$ g Co/g ZnS unter günstigen Anregungsbedingungen annähernd die Strahlungsstärke des Hauptmaximums. Für die grüne Cu-Emission sind die Co-Nebenmaxima jedoch wesentlich schwächer ausgebildet. Es sei ausdrücklich betont, daß an ZnS(Cu;Fe)- und ZnS(Cu;Ni)-Elektroluminophoren sekundäre Lichtblitze als Folge der Dotierung mit Fe bzw. Ni nicht festgestellt werden konnten.

Von den Anregungsparametern der Elektrolumineszenz ändert die zwischen 200 V_{eff} und 700 V_{eff} variierte Kondensatorspannung die Form der Leuchtwellenmodulation Co-dotierter Leuchtstoffe praktisch nicht, wenn der Killergehalt geringer als 10^{-5} g Co/g ZnS ist. Insbesondere bleibt das Verhältnis L_{NM}/L_{HM} aus den Strahlungsstärken der Co-Nebenmaxima und der Leuchtwellenhauptmaxima näherungsweise konstant. Stärkere Abweichungen machen sich allerdings für die Phosphore mit höherer Co-Konzentration bemerkbar, wobei eine Zunahme des Verhältnisses L_{NM}/L_{HM} mit größer werdender Feldstärke auftritt.

Dagegen hängt das Verhältnis aus den Strahlungsstärken der Co-Nebenmaxima und der Leuchtwellenhauptmaxima in charakteristischer Weise von der F e l d f r e q u e n z ab. Es existiert eine Frequenz f_o, für die die relative Strahlungsstärke der Co-Nebenmaxima einen größten Wert hat. L_{NM}/L_{HM} wird sowohl oberhalb f_o mit steigender Frequenz als auch unterhalb f_o mit abnehmender Frequenz langsam kleiner. Für einen Co-Gehalt der Phosphore von $3 \cdot 10^{-6}$ g/g ZnS oder geringer ergab sich im Untersuchungsbereich 80 Hz $\leq f \leq$ 5 kHz jedoch nur eine Abnahme mit wachsender Feldfrequenz. Offenbar ist der Frequenzwert f_o eine Funktion der Co-Konzentration der Leuchtstoffe; er nimmt zu, wenn der Co-Gehalt erhöht wird.

Die Dotierung von ZnS(Cu)-Elektroluminophoren mit Elementen der Eisengruppe beeinflußt auch die relative Strahlungsstärke der G l e i c h k o m p o n e n t e der Elektrolumineszenz[36]. Den Oszillogrammen von Bild 21 ist zu entnehmen, daß die Strahlungsstärke des konstanten Untergrundes der Emission im Verhältnis zur Strahlungsstärke der Hauptmaxima mit steigendem Co-Gehalt der Phosphore stark anwächst. Dies zeigt sich besonders deutlich bei niedrigen Frequenzen. Wie das Auftreten von Nebenmaxima der Elektrolumineszenz infolge zusätzlicher Co-Dotierung weist auch dieses Ergebnis sehr auf möglichen Elektronenhaftstellencharakter der Co-Störstelle hin. Für Fe- und Ni-haltige Leuchtstoffe wurde dagegen stets eine geringfügige Abnahme der relativen Strahlungsstärke der Gleichkomponente im Vergleich zu der des entsprechenden killerfreien Leuchtstoffs beobachtet.

Die bereits erwähnten C l - N e b e n m a x i m a , die bei höheren Feldfrequenzen für den ZnS(Cu)-Phosphor auftreten, nehmen in ihrer Strahlungsstärke mit steigendem Gehalt der Leuchtstoffe an Fe, Co oder Ni kontinuierlich ab und verschwinden schließlich. Uber das Fehlen ursprünglich vorhandener Nebenmaxima bei hinreichend hoher Dotierung mit Co und Ni berichtete auch GOLDBERG[36]. Bemerkenswert an GOLDBERGs ZnS(Cu;Co)-Elektroluminophoren ist die Beobachtung, daß für eine weitere Zunahme des Co-Gehaltes Nebenmaxima beim Phasenwinkel der ursprünglichen sekundären Lichtblitze wieder auftraten. Es dürfte sicher sein, daß es sich dabei um Co-Nebenmaxima gehandelt hat, die für die hier untersuchten Leuchtstoffe eindeutig isoliert werden konnten.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß die mit Mn aktivierten Elektrolumineszenzphosphore der Leuchtstoffserien 1 bis 3 für eine systematische Untersuchung der Leuchtwellen- und Anklingeigenschaften der Elektrolumineszenz killerdotierter Phosphore nicht geeignet waren. Dieser Aktivator ruft selbst einige Effekte hervor, die für Fe- und Ni-Zusätze charakteristisch sind. Insbesondere unterdrückt zusätzliche Mn-Dotierung sowohl die Nebenmaxima des Cl als auch die des Co, so daß der Einfluß der Killerelemente überdeckt werden kann. Dieses Verhalten des Mn (wie auch seine in Abschnitt 41 erwähnte lumineszenzlöschende Wirkung auf die Cu-Emission) dokumentiert also auch experimentell die durch die Elektronenkonfiguration (nicht abgeschlossene 3d-Schale) gegebene Verwandtschaft mit den Elementen Fe, Co und Ni.

542 Das Anklingen der Elektrolumineszenz Fe-, Co- und Ni-haltiger ZnS-Phosphore

Die Dauer des Anklingens der Elektrolumineszenzemission bis zum Erreichen des stationären Leuchtens hängt entscheidend vom Anregungszustand des Phosphors im Augenblick des Feldeinschaltens ab. Um stets vergleichbare Verhältnisse zu haben, wurde deshalb vor Beginn der Registrierung der Anklingvorgänge ein definierter Ausgangszustand folgendermaßen verifiziert: Unabhängig von den Anregungsbedingungen, unter denen die Anklinguntersuchungen vorgenommen werden sollten, wurden die Leuchtkondensatoren 60 sec lang einer Spannung von 400 V und einer Feldfrequenz von 2 kHz ausgesetzt. Nachdem diese Voranregung abgeschaltet war, erfolgte die Registrierung des Anklingens nach einer Wartezeit von 30 sec.

Der Einfluß, den die zusätzliche Dotierung von Leuchtstoffen mit Fe, Co oder Ni auf das Anklingen der Elektrolumineszenz ausübt, ist bisher noch nicht untersucht worden. Auf Grund modellmäßiger Überlegungen sollten sich aus den Anklingeigenschaften der Emission killerdotierter Elektroluminophore Aussagen über den Störstellentyp der durch Fe, Co und Ni in ZnS-Leuchtstoffen geschaffenen Rekombinationszentren gewinnen lassen[29].

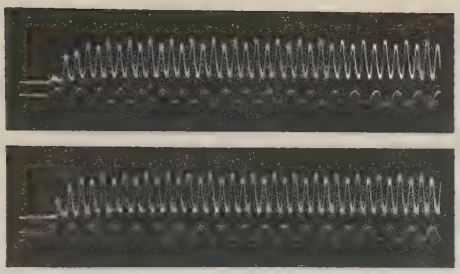

Bild 22: Das Anklingen der blauen Cu-Elektrolumineszenz der Leuchtstoffe ZnS(Cu) und ZnS(Cu;$5 \cdot 10^{-5}$Fe)
Anregungsbedingungen: U = 300 V; f = 200 Hz; T = 293 °K

In Bild 22 ist zunächst das Anklingen der blauen Cu-Elektrolumineszenz eines ZnS(Cu;Fe)-Phosphors dem Aufbau der Emission des entsprechend präparierten Fe-freien Elektroluminophors gegenübergestellt. Die Auswertung der Oszillogramme ergibt, daß die F o r m und die D a u e r des monotonen Anklingverlaufs der modulierten Emission praktisch n i c h t g e ä n d e r t werden, wenn der ZnS(Cu)-Leuchtstoff zusätzlich Rekombinationszentren des Fe enthält. Diese Eigenschaft des Anklingens der Elektrolumineszenz Fe-dotierter Leuchtstoffe ist auch für ZnS(Cu;Ni)-Phosphore charakteristisch. Sie wird für die blaue und für die grüne Cu-Emission beobachtet und ist insbesondere von der Feldfrequenz unabhängig (Untersuchungsbereich 80 Hz $\leq$ f $\leq$ 1,2 kHz).

ZnS(Cu;Co)-Phosphore unterscheiden sich in den Anklingeigenschaften der Elektrolumineszenz grundlegend von den entsprechenden Leuchtstoffen mit Fe- oder Ni-Zusätzen. Co-haltige Elektroluminophore zeigen als auffälligstes Merkmal, daß unter geeigneten Anregungsbedingungen der Aufbau des stationären Leuchtens nicht mehr streng monoton erfolgt. Vielmehr erreicht die Emission ihren stationären Wert erst, nachdem das m o d u l i e r t e Leuchten ein M a x i m u m d e r S t r a h l u n g s s t ä r k e durchlaufen hat (Bild 23). Die maximale Emissionsstrahlungsstärke ist im Verhältnis zur Elektrolumineszenz im stationären Zustand um so größer, je höher der Co-Gehalt der Phosphore ist. Außerdem erscheint das Emissionsmaximum zeitlich früher, wenn die

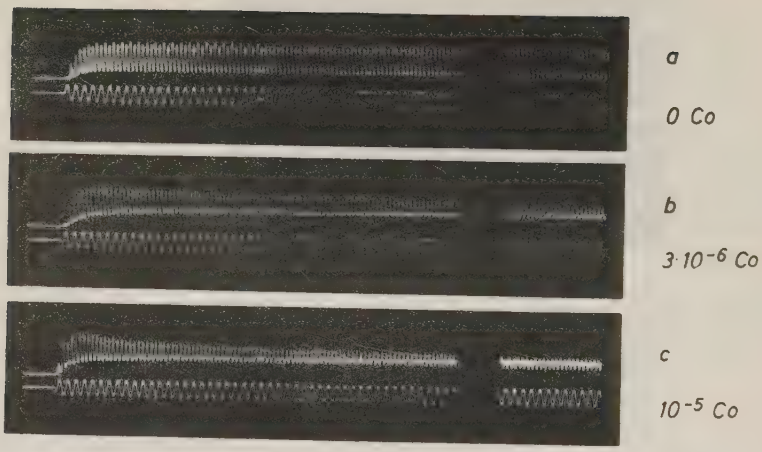

Bild 23: Das Anklingen der blauen Cu-Elektrolumineszenz von Leuchtstoffen der Serie ZnS(Cu;Co) mit abgestuftem Co-Gehalt

Anregungsbedingungen: U = 500 V; f = 250 Hz; T = 293 °K

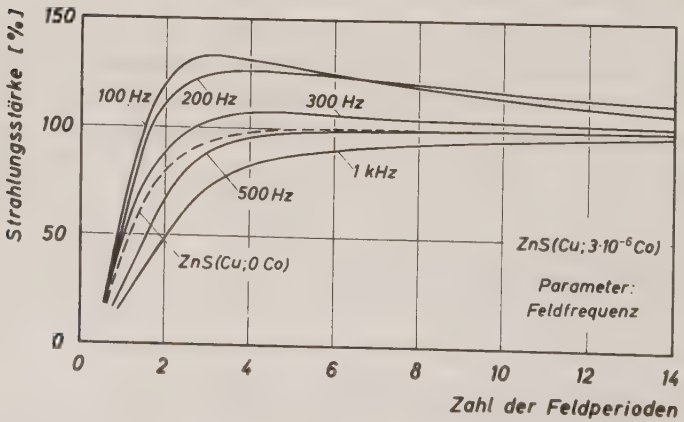

Bild 24: Die Einhüllkurven des Anklingens der blauen Cu-Elektrolumineszenz der Leuchtstoffe ZnS(Cu) und ZnS(Cu; $3 \cdot 10^{-6}$Co) bei verschiedenen Feldfrequenzen

Anregungsbedingungen: U = 300 V; T = 293 °K

Co-Konzentration erhöht wird. Es ist bemerkenswert, daß die Abnahme der Strahlungsstärke der modulierten Elektrolumineszenz nach dem Passieren des Emissionsmaximums von einem gleichzeitigen langsamen Aufbau des Co-Nebenmaximums begleitet ist. Auch die Gleichkomponente der Elektrolumineszenz Co-dotierter Phosphore klingt im Gegensatz zum modulierten Leuchten weiterhin monoton an.

Offenbar ist das im Verlauf des Anklingvorgangs auftretende Emissionsmaximum auf eine allmähliche Zunahme der Konzentration wirksamer Co-Löschzentren bis zu einem Grenzwert zurückzuführen. Die damit verbundene wachsende Lumineszenzauslöschung überlagert sich dem monotonen Anklingen, das für die Cu-Emission des entsprechenden Co-freien Leuchtstoffs beobachtet wird. Da der Killereffekt mit steigender Feldfrequenz abnimmt (Abschnitt 532), ist zu erwarten, daß die Anklingeigenschaften der Elektrolumineszenz Co-haltiger Phosphore frequenzabhängig sind. Das Experiment bestätigt diese Vermutung. Bild 24 zeigt für den Leuchtstoff $ZnS(Cu;3\cdot10^{-6}Co)$ die Einhüllkurven des modulierten Anklingens der Elektrolumineszenz bei einigen Feldfrequenzen zwischen 100 Hz und 1 kHz. Zum Vergleich ist außerdem das Anklingen der Emission des Co-freien Leuchtstoffs ZnS(Cu) dargestellt, das unabhängig von der Feldfrequenz (Untersuchungsbereich 80 Hz $\leqslant f \leqslant$ 1,2 kHz) stets etwa dieselbe Zahl von Anregungsperioden beansprucht[65]. Das Emissionsmaximum, das während des Aufbaus der Elektrolumineszenz Co-haltiger Phosphore auftritt, ist besonders bei niedrigen Feldfrequenzen stark ausgeprägt. Wird die Frequenz erhöht, so nähert sich das Anklingen in Form und Dauer allmählich dem des entsprechenden Co-freien Leuchtstoffs an. Oberhalb einer Grenzfrequenz f_1 erfolgt der Aufbau des stationären Leuchtens schließlich streng monoton (unter den Bild 24 zugrunde liegenden Bedingungen ist 300 Hz $< f_1 <$ 500 Hz). Das Anklingen der Elektrolumineszenz des $ZnS(Cu;3\cdot10^{-6}Co)$-Phosphors verläuft jedoch im Vergleich zum Aufbau der Emission des ZnS(Cu)-Leuchtstoffs um so träger, je höher die Feldfrequenz gewählt ist.

6 DISKUSSION UND INTERPRETATION DER ERGEBNISSE

61 Der Energietransport zwischen verschiedenartigen Störstellen durch elektronische Umlagerungsprozesse

Bei der P h o t o a n r e g u n g von Kristallphosphoren mit wenigstens zwei Arten von Lumineszenzzentren hängt das Strahlungsstärkeverhältnis der diesen entsprechenden Emissionsbanden von der Wellenlänge und der Intensität der anregenden Strahlung sowie von der Temperatur ab. Für die Anregung bei konstant gehaltener Wellenlänge ergibt sich, daß sowohl mit wachsender Anregungsintensität als auch mit abnehmender Temperatur die jeweils kürzerwellige Emission bevorzugt wird.

Diese Phänomene können nach SCHÖN[38] und KLASENS[39] folgendermaßen gedeutet werden: Die Anregung führt zunächst zu einem Besetzungsverhältnis der Aktivatoren mit Defektelektronen, das nicht dem thermischen Gleichgewicht entspricht, sondern dem Konzentrationsverhältnis der Zentren proportional ist. Das thermische Gleichgewicht stellt sich erst langsam durch eine D e f e k t e l e k t r o n e n u m l a g e r u n g zwischen den Störstellen über das Valenzband ein. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist temperaturabhängig und steht in Konkurrenz mit der von der Anregungsdichte abhängigen Rate der Rekombinationen zwischen Leitungselektronen und ionisierten Aktivatoren.

Die experimentellen Resultate dieser Arbeit für die Strahlungsstärkeverhältnisse $Q_{k,l} = L_k/L_k+L_l$ (12) der Emissionen der Einzelbanden bei F e l d a n r e g u n g lassen sich wie folgt zusammenfassen: Mit steigender Feldfrequenz sowie mit abnehmender Temperatur wird die jeweils kürzerwellige Lumineszenz L_k begünstigt. Ein entsprechendes Ergebnis zeigt sich auch für die Frequenz- und Temperaturabhängigkeiten der Modifikationsfaktoren $M^{(k)} = L^{(k)}/L^{(o)}$ (7), wenn die Lumineszenzstrahlungsstärke $L^{(k)}$ killerhaltiger Elektroluminophore der kürzerwelligen Emission L_k von Zweibandenleuchtstoffen gegenübergestellt wird. $L^{(k)}$ ist im Verhältnis zur Lumineszenzstrahlungsstärke $L^{(o)}$ des killerfreien

Leuchtstoffs um so größer, je höher die Frequenz und je niedriger die Temperatur gewählt werden.

Photo- und Elektrolumineszenz zeigen also das gleiche Verhalten, wobei Anregungsintensität bzw. Feldfrequenz als einander entsprechende Anregungsparameter zu betrachten sind. Es ist daher naheliegend, eine Energiewechselwirkung zwischen den Störstellen (einschließlich der Rekombinationszentren des Fe, Co und Ni) durch Ladungsträgerumverteilung auch bei der Feldanregung anzunehmen. Der Mechanismus dieses Prozesses wird im Vergleich zum Ablauf der Störstellenwechselwirkung bei Photoanregung zweifellos modifiziert sein. Diese Vermutung ist z.B. deshalb berechtigt, weil die Kondensatorspannung das Verhältnis aus den Strahlungsstärken der blauen und grünen Cu-Lumineszenz nicht ändert, obwohl gerade mit Feldstärkeerhöhung eine starke Zunahme der Dichte quasifreier Ladungsträger im Leuchtstoffkristallit verbunden ist.

611 Die Störstellenwechselwirkung bei Feldanregung

Elektronische Umlagerungsprozesse zwischen Störstellen bei Wechselfeldanregung werden im folgenden für einen einfachen Modellphosphor betrachtet, der lediglich zwei Arten von Aktivatoren A_1, A_2 als Störstellen enthält. Der energetische Abstand der entsprechenden Niveaus von der Valenzbandkante sei E_1 bzw. $E_2 < E_1$ (Bild 25). Erfolgt die Elektrolumineszenzanregung durch Stoß-Ionisation, so sollen die Stoßprozesse im Grundgitter angenommen werden (Abschnitt 64).

Es wird davon ausgegangen, daß das elektrische Feld die in den Anregungsgebieten geschaffenen freien Ladungsträger unmittelbar nach ihrer Erzeugung räumlich trennt, d.h. innerhalb eines Zeitintervalls, das klein gegen die Periodendauer ist. Die Elektronen, die eine große Beweglichkeit haben, werden dabei so schnell in entfernte Kristallbereiche weggeführt, daß sie nicht sofort rekombinieren können. Dagegen werden die Defektelektronen des Valenzbandes schon in den Anregungsgebieten oder in deren

naher Umgebung (Lumineszenzzone) von nicht ionisierten Aktivatorzentren in einem Zeitintervall eingefangen (sog. Autoionisation der Aktivatoren), das durch die sehr kleine mittlere freie Lebensdauer der Defektelektronen von 10^{-10} bis 10^{-12} sec[66] gegeben ist. Durch die Ladungsträgertrennung findet die Elektrolumineszenzemission zeitlich verzögert statt, wenn nach einer halben Periodendauer die Elektronenwolke in die Lumineszenzzone zurückkehrt. Dieser Zweistufenprozeß (Anregung in der ersten, Emission in der zweiten Halbperiode) ist ein gemeinsames Merkmal fast aller vorgeschlagener Mechanismen der Elektrolumineszenz. Seine Existenz gilt heute als gesichert.

Die räumliche Trennung der Ladungsträger durch das elektrische Feld hat zur Folge, daß die Umverteilung von Defektelektronen zwischen den Aktivatorstörstellen ohne gleichzeitig ablaufende Rekombinationsprozesse zwischen Leitungselektronen und ionisierten Aktivatoren vor sich geht. Für das Verhältnis der Rekombinationen über die Störstellen A_1 und A_2 ist dasjenige Besetzungsverhältnis der Aktivatoren mit Löchern maßgebend, welches die Elektronenwolke bei ihrer Rückkehr in das Lumineszenzgebiet vorfindet. Im Augenblick der Anregung bildet sich eine Verteilung ionisierter Aktivatorstörstellen aus, die von der im thermischen Gleichgewicht abweicht: A_1 und A_2 werden sich zunächst proportional ihrer Konzentration an der Autoionisation beteiligen, wobei die Proportionalitätsfaktoren durch die Löchereinfangquerschnitte der Zentren gegeben sind. Das thermische Gleichgewicht des Besetzungsverhältnisses der Aktivatoren mit Defektelektronen stellt sich erst im Lauf der Zeit durch einen Löchertransportprozeß zwischen den Zentren A_1 und A_2 über das Valenzband ein. Für diesen Vorgang ist entscheidend, daß auch der zum Locheinfang der Aktivatoren (Übergang γ) inverse Prozeß der Befreiung von Defektelektronen aus ionisierten Störstellen (Übergang γ') stattfindet. Die Übergangswahrscheinlichkeiten γ' nehmen bei konstanter Temperatur stark ab mit wachsendem energetischem Abstand E der Niveaus vom Valenzband. Da $E_1 > E_2$ vorausgesetzt wurde, ist daher die Häufigkeit der Übergänge γ' für A_2 größer als für A_1. Die Folge ist eine zeitabhängige Verlagerung von

Defektelektronen aus ionisierten Zentren A_2 in energetisch höher gelegene nicht ionisierte Zentren A_1, die bei hinreichend langer Trennung der Ladungsträger bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes führt. Das Verhältnis aus ionisierten Störstellen A_1 und A_2 läßt sich daher durch die F e l d f r e q u e n z steuern. Der skizzierte Defektelektronentransportprozeß schließt außerdem die zu fordernde T e m p e r a t u r a b h ä n g i g k e i t ein, weil die Befreiung von gehafteten Löchern aus ionisierten Aktivatorzentren eine definierte Anregungsenergie beansprucht, die thermisch aufgebracht werden muß. Eine ausführliche Diskussion des Einflusses, den Feldstärke, Feldfrequenz und Temperatur auf die Ladungsträgerumverteilungen nach dieser Modellvorstellung haben, folgt in Abschnitt 613 im Zusammenhang mit der Interpretation von reaktionskinetischen Ergebnissen für die Störstellenwechselwirkung.

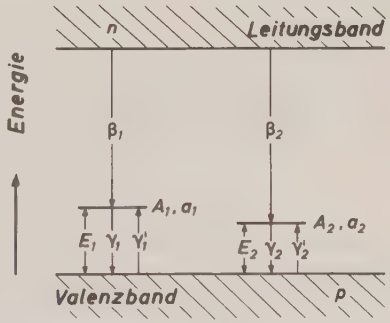

Bild 25:
Termschema zur Diskussion der Ladungsträgerumlagerungen zwischen Störstellen
(von der FRANCK-CONDON-Verschiebung ist abgesehen)

612 Reaktionskinetik der Störstellenwechselwirkung bei Feldanregung

Das in Bild 25 dargestellte einfache Energiediagramm bildet die Grundlage für die reaktionskinetische Behandlung der Energiewechselwirkung zwischen Störstellen durch Ladungsträgerumverteilungen bei Feldanregung. Die verwendeten Symbole haben folgende Bedeutung:

n,p : Konzentrationen der durch die Anregung geschaffenen quasifreien Elektronen bzw. Defektelektronen [cm^{-3}]

A_1, A_2 : Konzentrationen der Störstellen 1,2 mit unterschiedlicher energetischer Lage im Bändermodell [cm^{-3}]

a_1, a_2 : Konzentrationen der ionisierten Störstellen 1,2 [cm^{-3}]

E_1, E_2 : Energetische Abstände Störstellenterm-Valenzband für die Störstellen 1,2 ($E_1 > E_2$) [eV]

β_1, β_2 : Rekombinationskoeffizienten für die Übergänge von Leitungselektronen in ionisierte Störstellen 1,2 [$cm^3 sec^{-1}$]

γ_1, γ_2 : Übergangskoeffizienten für den Einfang freier Löcher durch nicht ionisierte Störstellen 1,2 [$cm^3 sec^{-1}$]

γ_1', γ_2' : Übergangskoeffizienten für die thermische Befreiung von Löchern aus ionisierten Störstellen 1,2 [sec^{-1}]

Für das Verhältnis der Übergangskoeffizienten γ_i' und γ_i gilt die Beziehung[15,67]:

$$\gamma_i'/\gamma_i = F \cdot \exp(-E_i/kT) \qquad (18)$$

wobei $$F = 2 \cdot (2\pi \cdot m_p \cdot kT)^{3/2} / h^3$$

mit T : absolute Temperatur
m_p : effektive Masse der Defektelektronen
k : BOLTZMANN-Konstante
h : PLANCKsches Wirkungsquantum .

Bei der reaktionskinetischen Behandlung des Problems der Störstellenwechselwirkung bei F e l d a n r e g u n g kann man sich ausschließlich auf das Termsystem V a l e n z b a n d / A k z e p t o r e n beschränken. Der Grund liegt darin, daß sich durch die räumliche Trennung der Ladungsträger keine Leitungselektronen während der Anregungshalbperiode in der Lumineszenzzone befinden, d.h. die Defektelektronenumverteilung zwischen den Störstellen erfolgt im Idealfall unbeeinflußt durch Rekombinationsprozesse. Unter der Voraussetzung

$$a_1 \ll A_1 \quad \text{und} \quad a_2 \ll A_2$$

wird dann die zeitliche Änderung der Konzentration rekombinationsbereiter Störstellen 1 und 2 durch das Differentialgleichungssystem

$$\frac{da_1}{dt} = \gamma_1 \cdot A_1 \cdot p \; - \; \gamma_1' \cdot a_1$$
$$\frac{da_2}{dt} = \gamma_2 \cdot A_2 \cdot p \; - \; \gamma_2' \cdot a_2 \qquad (19)$$

beschrieben. Dabei stellen die Terme $\gamma_i \cdot A_i \cdot p \approx \gamma_i \cdot (A_i - a_i) \cdot p$ und $\gamma_i' \cdot a_i$ die Zahl der pro Zeit- und Volumeneinheit von nicht ionisierten Störstellen eingefangenen Defektelektronen bzw. aus ionisierten Störstellen thermisch frei gemachten Defektelektronen dar. Die Nebenbedingung

$$a_1 + a_2 = p_o(U,T) \qquad (20)$$

verknüpft die Bilanzgleichungen (19). Sie besagt, daß pro Volumeneinheit die Gesamtzahl der in jeder Feldperiode wirksamen ionisierten Störstellen a_1, a_2 zu jedem Zeitpunkt praktisch gleich der beim Anregungsakt geschaffenen Konzentration p_o von Defektelektronen ist. Diese hängt nur von der Kondensatorspannung und der Leuchtstofftemperatur, n i c h t aber von der F e l d f r e q u e n z (Abschnitt 53) ab. Mit

$$\frac{da_1}{dt} + \frac{da_2}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad p = \frac{\gamma_1' a_1 + \gamma_2' a_2}{\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2}$$

aus (19) und (20) ergibt sich für die zeitliche Änderung des Verhältnisses a_1/a_2 von ionisierten Zentren 1 und 2:

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{a_1}{a_2}\right] = \frac{1}{a_2}\frac{da_1}{dt}\left[1 + \frac{a_1}{a_2}\right]$$
$$= \left[\gamma_1 A_1 \cdot \frac{\gamma_1' \cdot a_1/a_2 + \gamma_2'}{\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2} - \gamma_1' \cdot \frac{a_1}{a_2}\right]\left[1 + \frac{a_1}{a_2}\right]$$
$$= c_1 \left[1 - c_2 \cdot \frac{a_1}{a_2}\right]\left[1 + \frac{a_1}{a_2}\right] . \qquad (21)$$

Dabei ist zur Vereinfachung gesetzt:

$$c_1 = \frac{\gamma_1 \gamma_2' A_1}{\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2} \; ; \qquad c_2 = \frac{\gamma_1' \gamma_2 A_2}{\gamma_1 \gamma_2' A_1} \quad . \tag{22}$$

Die Differentialgleichung (21) in a_1/a_2 hat die Lösung:

$$\frac{a_1}{a_2}(t) = \frac{c_3 \cdot \exp\left[c_1(1+c_2)t\right] - 1}{c_2 c_3 \cdot \exp\left[c_1(1+c_2)t\right] + 1} \quad . \tag{23}$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten c_3 wird als Randbedingung angenommen, daß sich im Augenblick der Anregung ($t = 0$) ein Verhältnis a_1/a_2 rekombinationsbereiter Störstellen ausbildet, das dem Verhältnis A_1/A_2 im Leuchtstoff vorhandener Zentren proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor ist bei vorausgesetzter Grundgitteranregung gegeben durch den Quotienten der Übergangswahrscheinlichkeiten für den Einfang quasifreier Defektelektronen durch nicht ionisierte Zentren 1 und 2:

$$\left[\frac{a_1}{a_2}\right]_{t=0} = \frac{\gamma_1 A_1}{\gamma_2 A_2} \quad . \tag{24}$$

Die Integrationskonstante berechnet sich damit zu

$$c_3 = \frac{1 + \gamma_1 A_1 / \gamma_2 A_2}{1 - c_2 \cdot (\gamma_1 A_1 / \gamma_2 A_2)} \quad . \tag{25}$$

Es ist vorteilhaft, zur Beschreibung des Verhältnisses der Rekombinationen zwischen Elektronen und ionisierten Störstellen 1 und 2 den Quotienten $R_{1,2} = L_2/L_1+L_2$ zu verwenden, der auf eine einfachere Beziehung für die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit führt. Dabei bedeuten L_1 und L_2 die Zahl der Übergänge pro Zeit- und Volumeneinheit über die Zentren 1 bzw. 2:

$$L_i = \beta_i \cdot n \cdot a_i \quad .$$

Setzt man vereinfachend $\beta_1 = \beta_2$, dann wird

$$R_{1,2} = \frac{L_2}{L_1 + L_2} = \frac{a_2}{a_1 + a_2} \quad . \tag{26}$$

Das Rekombinationsverhältnis $R_{1,2}$ ist also näherungsweise durch diejenige (nach Beziehung (23) zeitabhängige) Verteilung ionisierter Störstellen bestimmt, welche die nach dem Feldwechsel zur Zeit $t = T_p/2 = 1/2f$ in die Lumineszenzzone zurückkehrenden Leitungselektronen antreffen. Dabei liegt die einschränkende Annahme zugrunde, daß alle Rekombinationsprozesse innerhalb eines im Vergleich zur Periodendauer T_p sehr kleinen Zeitintervalls unmittelbar nach der Feldumkehr stattfinden. Da sich jedoch die Rekombinationen über die gesamte Emissionshalbperiode verteilen, wird somit die weitere zeitliche Änderung des Verhältnisses a_1/a_2 ionisierter Zentren während des Ablaufs der Emissionsvorgänge vernachlässigt. Für einen Elektroluminophor mit den Störstellenarten 1 und 2 ergibt sich mit Resultat (23) für das Rekombinationsverhältnis (26) schließlich:

$$R_{1,2}(f,T) = \frac{1}{c_3(1+c_2)} \left[c_2 c_3 + \exp\left[-c_1(1+c_2)/2f\right]\right] . \qquad (27)$$

Die Größen c_1, c_2, c_3 ((22) und (25)) lauten unter Berücksichtigung der Beziehung (18):

$$c_1 = \frac{F\gamma_2 \cdot \exp(-E_2/kT)}{1 + \gamma_2 A_2/\gamma_1 A_1}$$

$$c_2 = (A_2/A_1) \cdot \exp\left[-(E_1-E_2)/kT\right] \qquad (28)$$

$$c_3 = \frac{1 + \gamma_1 A_1/\gamma_2 A_2}{1 - (\gamma_1/\gamma_2) \cdot \exp\left[-(E_1-E_2)/kT\right]}$$

613 Diskussion der abgeleiteten Beziehung für das Rekombinationsverhältnis

In diesem Abschnitt werden einige Merkmale der abgeleiteten Beziehung $R_{1,2}(f,T)$ für das Rekombinationsverhältnis herausgestellt und interpretiert.

(1) Für sehr h o h e und für sehr n i e d r i g e F e l d - f r e q u e n z e n strebt das Rekombinationsverhältnis R(f) asymptotisch gegen die Grenzwerte R_∞ bzw. R_o:

$$f \longrightarrow \infty \quad : \quad R(f) \longrightarrow R_\infty = \frac{1}{1 + \gamma_1 A_1 / \gamma_2 A_2} = \text{const} \tag{29}$$

$$\begin{matrix} f \longrightarrow 0 \\ (T \neq 0) \end{matrix} \quad : \quad R(f) \longrightarrow R_o = \frac{1}{1 + (A_1/A_2) \cdot \exp\left[(E_1 - E_2)/kT\right]} = \text{const} \quad . \tag{30}$$

R_∞ ist durch die Randbedingung (24) festgelegt. Im Übergangsbereich $0 < f < \infty$ nimmt das Rekombinationsverhältnis mit steigender Feldfrequenz monoton zu, wobei R(f) einen Wendepunkt bei

$$f_{WP} = \frac{1}{4} c_1 (1 + c_2) \tag{31}$$

durchläuft. Der Wendepunkt verschiebt sich zu höheren Frequenzen, wenn die Leuchtstofftemperatur oder das Konzentrationsverhältnis A_1/A_2 der Rekombinationszentren zunimmt. Letzteres ergibt sich unter Beachtung von $\gamma_1' < \gamma_2'$.

Die Frequenzabhängigkeit des Rekombinationsverhältnisses ist zu verstehen, wenn man bedenkt, daß die elektronischen Umlagerungsprozesse zwischen den Störstellen zeitabhängig sind. Ihrem Ablauf bis zur Einstellung des Gleichgewichtes der Verteilung ionisierter Zentren 1 und 2 entspricht eine Relaxationszeit τ, die mit der Periodendauer T_p des Wechselfeldes in Konkurrenz tritt. Je länger die räumliche Trennung zwischen den quasifreien Elektronen und den Gebieten mit ionisierten Rekombinationszentren dauert (d.h. je niedriger die Feldfrequenz ist), desto weiter kann die Defektelektronenumlagerung aus ionisierten Störstellen 2 in nicht ionisierte Störstellen 1 voranschreiten. Daher nimmt das Verhältnis a_1/a_2 rekombinationsbereiter Zentren in gleicher Richtung zu, und R(f) wird kleiner. Bei hinreichend niedrigen Frequenzen ($\tau \ll T_p$) ist das Rekombinationsverhältnis frequenzunabhängig, weil sich das thermische Gleichgewicht der

Verteilung ionisierter Zentren einstellt, ehe die Leitungselektronen in die Lumineszenzzone zurückkehren. Dagegen finden bei hinreichend hohen Frequenzen ($\tau \gg T_p$) die Rekombinationsprozesse bereits statt, bevor die Defektelektronenumlagerung einsetzt. Das Rekombinationsverhältnis ist deshalb unabhängig von der Periodendauer durch das zum Zeitpunkt der Anregung sich ausbildende Verhältnis ionisierter Zentren 1 und 2 bestimmt.

(2) Das Rekombinationsverhältnis R(f) ist bei genügend t i e f e r T e m p e r a t u r f r e q u e n z u n a b h ä n g i g und stellt gerade den Grenzwert (29) dar, dem sich R(f) bei beliebiger höherer Temperatur für $f \longrightarrow \infty$ asymptotisch annähert:

$$0 < f \leq \infty \quad (kT \ll E_2) \quad : \quad R(f) \approx R_\infty = \frac{1}{1 + \gamma_1 A_1 / \gamma_2 A_2} = \text{const} \quad . \qquad (32)$$

Die Wahrscheinlichkeit für die thermische Befreiung von Defektelektronen aus ionisierten Rekombinationszentren und folglich die Häufigkeit der Ladungsträgerumlagerungen zwischen den Störstellen nehmen mit fallender Temperatur rasch ab. Damit ist auch das Gleichgewicht der Verteilung ionisierter Zentren (Beziehung (30)) und die Geschwindigkeit seiner Einstellung (ein Maß dafür ist der Frequenzwert des Wendepunktes von R(f): Beziehung (31)) temperaturabhängig. Bei hinreichend niedriger Temperatur ($kT \ll E_2$) kommt der Defektelektronentransport schließlich völlig zum Erliegen, weil die thermische Energie nicht mehr ausreicht, um Löcherhaftstellen 2 zu leeren. In diesem Fall entspricht das Konzentrationsverhältnis rekombinationsbereiter Störstellen 1 und 2, das sich im Augenblick der Anregung ausbildet und bei sehr hohen Frequenzen vorliegt, unmittelbar dem thermischen Gleichgewicht ($R_0 = R_\infty$). Daher findet keine zeitabhängige Ladungsträgerumverteilung statt.

Als Beispiel zu den Diskussionen unter den Ziffern (1) und (2) zeigt Bild 26 die nach der abgeleiteten Beziehung (27) berechneten Frequenzcharakteristika R(f) bei verschiedenen Tempe-

raturen. Der Darstellung liegen Konstanten zugrunde, die für den Elektroluminophor ZnS(Cu;O Co) ermittelt wurden (Abschnitt 623). Der Index 1 bezieht sich auf das Cu-Zentrum mit grüner, der Index 2 auf das Cu-Zentrum mit blauer Emission.

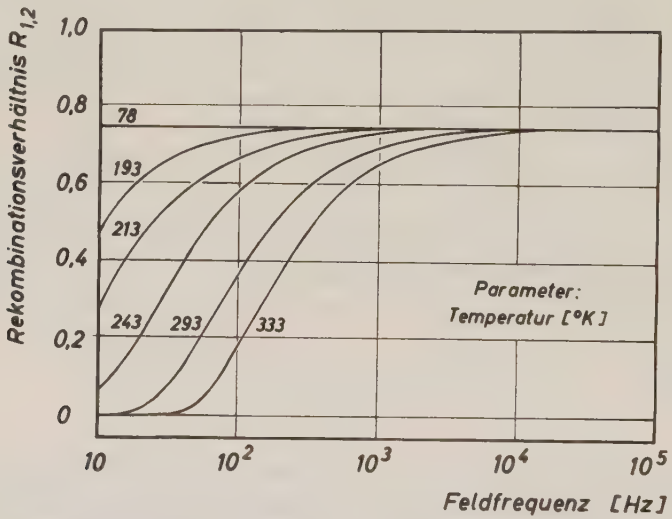

Bild 26: Frequenzabhängigkeiten des Rekombinationsverhältnisses (27) bei verschiedenen Temperaturen
Verwendete Konstanten: $E_2 = 0{,}13$ eV; $E_1 - E_2 \gg kT$; $\gamma_2 = 10^{-14}$ cm^3 sec^{-1}; $A_1/A_2 \approx \gamma_1 A_1/\gamma_2 A_2 = 0{,}34$

(3) Die Funktion (27) durchläuft in Abhängigkeit von der Temperatur ein Minimum des Rekombinationsverhältnisses. Unterhalb der zum Minimum von R(T) gehörenden Temperatur werden die energieärmeren Rekombinationsprozesse über die Störstellen 1 relativ zu den energiereicheren Übergängen über die Störstellen 2 mit steigender Temperatur begünstigt (R(T) nimmt ab; z.B. Bild 26). Der Grund ist, daß die in zunehmender Konzentration aus ionisierten Zentren 2 pro Zeiteinheit thermisch befreiten Defektelektronen in den Zentren 1 gehaftet werden und dort mit den Leitungselektronen rekombinieren. Dagegen werden im Temperaturbereich oberhalb des Minimums von R(T) die energetisch höher über dem Valenzband liegenden Löcherhaftstellen

1 im Verhältnis zu den ionisierten Störstellen 2 mit steigender Temperatur immer stärker thermisch geleert. Das Rekombinationsverhältnis verschiebt sich deshalb wieder zugunsten der energiereicheren Übergänge (R(T) nimmt zu; z.B. Beziehung (30)). Der resultierende Energietransport zwischen den Störstellen ist bei der Temperatur des Minimums von R(T) am intensivsten.

(4) Das Rekombinationsverhältnis (27) ändert sich nicht mit der Feldstärke. Diese Eigenschaft ist eine Folge der angenommenen räumlichen Trennung zwischen den Leitungselektronen und den Zonen mit angeregten Rekombinationszentren vor Beginn der Ladungsträgerumverteilungen. Der Energietransport zwischen den Störstellen läuft unbeeinflußt durch Rekombinationsprozesse der Leitungselektronen ab, so daß sich in jeder Halbperiode die Löcher in einem konstanten, durch die Parameter Feldfrequenz und Temperatur gegebenen Verhältnis auf die Störstellen verteilen. Das Rekombinationsverhältnis ist daher unabhängig von der Dichte angeregter Ladungsträger, sofern die Emissionsprozesse in einem genügend kleinen Zeitintervall erfolgen.

Die Störstellenwechselwirkung bei Feldanregung ist bisher nur von FOCK[68] ausführlich quantitativ behandelt worden. FOCK geht in seiner Theorie von zwei an den Kristallitenden einander gegenüberliegenden Störstellenbereichen aus. Deren Lumineszenzeigenschaften sind durch die wechselseitig stattfindende Anregung und Emission verknüpft, weil die im Hochfeldgebiet geschaffenen quasifreien Elektronen im entgegengesetzten Lumineszenzbereich rekombinieren. Um die Konzentrationen ionisierter Cu-Störstellen mit blauer und grüner Emission in Abhängigkeit von den Anregungsbedingungen zu erhalten, werden reaktionskinetische Gleichungssysteme getrennt für beide Gebiete gelöst und aufeinander bezogen (unter vereinfachenden Annahmen über die Ladungsträgerkonzentrationen). Die Bilanzgleichungen berücksichtigen neben dem Einfang und der Befreiung von Löchern auch die Rekombinationen der Leitungselektronen. Für das Strahlungsstärkeverhältnis ergibt sich ein sehr komplizierter Ausdruck, der Aussagen nur für einige Spezialfälle zu machen gestattet.

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Reaktionskinetik beruht auf einfacheren Modellvorstellungen über den Ablauf der Elektrolumineszenzprozesse. Sie hat dafür den Vorteil, für das Rekombinationsverhältnis eine übersichtliche, geschlossene Beziehung zu liefern, die zugleich die Abhängigkeit von der Feldfrequenz, von der Temperatur und vom Konzentrationsverhältnis der Störstellen beschreibt. Daraus ergeben sich einfache Kriterien zur experimentellen Überprüfung der Theorie und Möglichkeiten zur Bestimmung reaktionskinetischer Konstanten (Abschnitt 623).

62 Vergleich zwischen Theorie und Experiment

621 Die integrierenden Messungen der Elektrolumineszenz

Die experimentellen Ergebnisse für die Feldstärke-, Frequenz- und Temperaturabhängigkeiten der Modifikationsfaktoren und Strahlungsstärkeverhältnisse zeigen, daß sich diese Größen im wesentlichen analog verhalten. Das berechtigt, sowohl die Elektrolumineszenzauslöschung durch Fe, Co und Ni als auch die Wechselwirkung zwischen den Lumineszenzzentren in Abhängigkeit von den Anregungsbedingungen im folgenden unter gemeinsamen Gesichtspunkten zu interpretieren.

Die Messungen der Frequenzcharakteristika (Abschnitte 532, 533) bestätigen qualitativ gut die aus der Reaktionskinetik folgende Zeitabhängigkeit einer Ladungsträgerumverteilung zwischen Störstellen. Die Kurvenscharen $M_{gr}^{(k)}(f)$ für die Leuchtstoffe ZnS(Cu;Co) (Bild 13) und $Q_{bl,ge}^{(k)}(f)$ für die Leuchtstoffe ZnS(Cu,Mn;Co) (Bild 15) geben deutlich zu erkennen, daß für genügend hohe und niedrige Feldfrequenzen das Verhältnis aus den Rekombinationen über die einzelnen Störstellenarten (Lumineszenz- und Killerzentren) pro Feldperiode konstant ist. Für diese Frequenzabschnitte, die dem Vorliegen des Rekombinationsverhältnisses R_∞ unmittelbar nach der Anregung

(Beziehung (29)) bzw. des Rekombinationsverhältnisses R_o im thermischen Gleichgewicht (Beziehung (30)) entsprechen, findet keine Energieübertragung statt. Zwischen den Bereichen frequenzunabhängiger Auslöschung der Emission killerdotierter Elektroluminophore wächst der Modifikationsfaktor mit kürzer werdender Periodendauer, weil die Defektelektronenumlagerung aus ionisierten Leuchtzentren in die energetisch höher über dem Valenzband liegenden Killerniveaus zeitlich zunehmend unterdrückt wird. In Übereinstimmung mit der Theorie (Beziehung (31)) verlagern sich die Frequenzcharakteristika der Modifikationsfaktoren zu höheren Feldfrequenzen, wenn man den Löschzentrengehalt der Leuchtstoffe (d.h. A_1/A_2) erhöht (Bilder 13, 14). Für die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz der untersuchten Mehrbandenphosphore hat die Behinderung der Löchertransportprozesse mit steigender Frequenz erwartungsgemäß zur Folge, daß die kürzerwellige Emission begünstigt wird.

Zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Energiewechselwirkung zwischen Lumineszenz- und Killerzentren können auch die Frequenzcharakteristika der S t r a h l u n g s s t ä r k e n der Leuchtstoffe herangezogen werden (an Stelle der Modifikationsfaktoren $M^{(k)} = L^{(k)}/L^{(o)}$). Nach der obigen Theorie ist die Frequenzabhängigkeit $L^{(k)}(f)$ der Strahlungsstärke eines Elektroluminophors mit der Killerkonzentration (k) durch

$$L^{(k)}(f) = L^{(o)}(f) \cdot R_{1,2}(f) \qquad (33)$$

gegeben. Dabei ist $L^{(o)}$ (Strahlungsstärke des entsprechenden Leuchtstoffs ohne Fe-, Co- oder Ni-Zusätze) für einen Einbandenphosphor annähernd der Feldfrequenz proportional, wenn man vom Sättigungseffekt absieht (Abschnitte 53, 531). Liegt die Gleichgewichtsverteilung R_o ionisierter Störstellen oder das bei der Anregung sich ausbildende Verhältnis R_∞ vor ($R(f)$ ist konstant), so ist $L^{(k)}$ eine l i n e a r e Funktion der Feldfrequenz. Im zwischenliegenden Frequenzbereich nimmt dagegen $L^{(k)}$ s u p e r l i n e a r zu, weil infolge der zeitlichen Behinderung des Energietransportes das Rekombinationsverhältnis $R(f)$ mit steigender Frequenz größer wird. Es läßt sich zeigen, daß für ein

bestimmtes Störstellenverhältnis A_1/A_2 die Funktion R(f) einen stärksten Anstieg mit der Frequenz hat. Die Superlinearität von $L^{(k)}(f)$ geht daher mit steigendem Killergehalt der Phosphore über ein M a x i m u m . Diese Folgerung aus der Theorie wird durch die Frequenzcharakteristika der Emission der Leuchtstoffe ZnS(Cu;Co) (Bild 12) bestätigt. Bei dem Vergleich mit den Meßkurven ist noch zu beachten, daß die untersuchten Elektrolumino-phore in zwei Banden emittierten. Deshalb zeigt bereits der Co-freie Leuchtstoff für die blaue Cu-Emission eine superlineare, für die grüne Cu-Emission eine sublineare Frequenzabhängigkeit (Abschnitt 531). Die bei hohen Feldfrequenzen zu erwartende Linearität von $L^{(k)}(f)$ tritt wegen der Sättigung der Elektrolumineszenz nicht mehr in Erscheinung.

Wird die T e m p e r a t u r erniedrigt, so nimmt die Strahlungsstärke der Elektrolumineszenz killerhaltiger Phosphore bis zu einem Grenzwert zu; im Emissionsspektrum der Mehrbandenleuchtstoffe wird die jeweils längerwellige Emission gegenüber der kürzerwelligen benachteiligt (Abschnitt 535). Wie eine Erhöhung der Feldfrequenz unterbindet also auch die Abkühlung der Phosphore den Energietransport zwischen den Störstellen. Insbesondere wird die aus der Reaktionskinetik sich ergebende Folgerung (32) ausgezeichnet durch das Experiment bestätigt:

(1) Die Elektrolumineszenzauslöschung durch die Killer (Ergebnis (14); Bild 18) und die Zusammensetzung des Emissionsspektrums der Mehrbandenphosphore (Ergebnis (16); Bilder 19, 20) sind bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs unabhängig von der Periodendauer. Die entsprechende thermische Energie reicht praktisch nicht mehr zur Leerung ionisierter Cu-Störstellen aus.

(2) Das bei 78 ^{o}K gemessene frequenzunabhängige Rekombinationsverhältnis ist gleich dem Grenzwert, der bei beliebiger höherer Leuchtstofftemperatur auftritt, wenn nur in diesem Fall die Frequenz genügend hoch gewählt wird (Ergebnisse (15), (17); Bild 20).

Die Zusammenfassung der Aussagen (32) und (33) läßt erwarten, daß für hinreichend niedrige Temperaturen die Strahlungsstärke $L^{(k)}$ jedes killerhaltigen Leuchtstoffs nicht mehr superlinear,

sondern infolge des fehlenden Energietransportes über den g e s a m t e n F r e q u e n z b e r e i c h l i n e a r mit steigender Feldfrequenz zunimmt. Wie Bild 17 zeigt, ist dies für die Elektroluminophore ZnS(Cu;Co) ziemlich gut erfüllt.

Als Bestätigung der modellmäßigen Überlegungen ist außerdem zu werten, daß die Lumineszenzauslöschung der blauen und der grünen Cu-Emission durch die Elemente der Eisengruppe von der F e l d s t ä r k e unabhängig ist (Beziehung (10)). Auch die Zusammensetzung des Emissionsspektrums aus der blauen und grünen Emission Cu-aktivierter ZnS-Leuchtstoffe verschiebt sich nicht, wenn die Kondensatorspannung variiert wird (Ergebnis (13)). Trotz der Änderung der Dichte angeregter Ladungsträger bildet sich in jeder Halbperiode ein konstantes Verhältnis rekombinationsbereiter Störstellen aus, das durch die Wahl der Frequenz und der Leuchtstofftemperatur bestimmt ist (Abschnitt 524). Es ist zu schließen, daß praktisch keine gleichzeitig ablaufenden Rekombinationen der Leitungselektronen die Prozesse der Ladungsträgerumverteilung stören. Dagegen spricht allerdings die relativ hohe Strahlungsstärke der Gleichkomponente der Elektrolumineszenzemission (z.B. Bild 21). Die ausgezeichnete Konstanz der Spannungscharakteristika der Modifikationsfaktoren und Strahlungsstärkeverhältnisse überrascht daher, zumal sie über mehrere Größenordnungen der Emission beobachtet wird.

Eine Abweichung von der Theorie ergibt sich für die Spannungsabhängigkeiten der Strahlungsstärkeverhältnisse $Q_{bl,ge}$ und $Q_{gr,ge}$ aus der blauen oder der grünen Cu- und der Mn-Emission (Abschnitt 523). Die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz wird mit wachsender Feldstärke nach einer Exponentialfunktion (Bilder 7, 10) zugunsten der kürzerwelligen Cu-Emission verschoben. Vermutlich schließen die zur Mn-Lumineszenz führenden Rekombinationsprozesse einen feldstärkeabhängigen Quenching-Effekt ein, über dessen Natur aus den Experimenten jedoch keine näheren Aussagen gemacht werden können.

Auch die V e r s t ä r k u n g der Elektrolumineszenz, die unter geeigneten Bedingungen für die Emission Co-dotierter Phosphore auftritt (Abschnitt 534), läßt sich im zugrunde gelegten Modell ohne weitere Zusatzannahmen nicht erklären. GOLDBERG[36]

führt diese Erscheinung auf die Unterdrückung des photodielektrischen Effektes durch Co (und Ni) zurück, die ROUX[69] beschrieben hat. Dadurch wird die Feldstärke und infolgedessen die Dichte angeregter Ladungsträger im Phosphorkristallit erhöht.

Dieser Abschnitt zeigt, daß insbesondere der Temperatureinfluß auf die Zentrenwechselwirkung und die aus den Frequenzcharakteristika resultierende Zeitabhängigkeit sehr für eine L a d u n g s t r ä g e r u m v e r t e i l u n g als Mechanismus der Energieübertragung zwischen den Störstellen sprechen.

622 Der Einfluß des Killergehaltes auf die Emissionsspektren

Die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz von Mehrbandenphosphoren ändert sich mit dem Gehalt der Leuchtstoffe an Fe, Co und Ni (Abschnitt 533). Die Untersuchungen zeigten widersprechende Ergebnisse, weil sowohl eine Bevorzugung der kürzerwelligen als auch der längerwelligen Emission mit zunehmender Killerkonzentration gemessen wurde.

Bei der rechnerischen Behandlung dieses Problems unter der Vorstellung eines Löchertransportes zwischen den Störstellen sind drei Zentrenarten (1, 2: Rekombinationszentren für die optischen Übergänge; 3: Rekombinationszentren der Killer; $E_3 > E_1 > E_2$) mit den zugehörigen Übergangskoeffizienten γ, γ' zu berücksichtigen. Vereinfachend sei angenommen, daß die thermische Befreiung von Defektelektronen aus ionisierten Zentren 1 und 3 gegenüber der Leerung von Zentren 2 vernachlässigt werden kann. Diese Voraussetzung ist für die untersuchten Leuchtstoffe wenigstens bis Zimmertemperatur herauf gut erfüllt (Abschnitt 623). Das Differentialgleichungssystem (Symbole: Abschnitt 612)

$$\frac{da_1}{dt} = \gamma_1 \cdot A_1 \cdot p \; ; \quad \frac{da_2}{dt} = \gamma_2 \cdot A_2 \cdot p - \gamma_2' \cdot a_2 \; ; \quad \frac{da_3}{dt} = \gamma_3 \cdot A_3 \cdot p$$

mit der Nebenbedingung $a_1 + a_2 + a_3 = p_o(U,T)$ hat für das Verhältnis aus den Strahlungsstärken der längerwelligen (L_1) und

der kürzerwelligen (L_2) Elektrolumineszenzemission die Lösung:

$$\frac{L_1}{L_2} \approx \frac{a_1}{a_2} = \frac{\gamma_1 A_1}{\gamma_2 A_2} \cdot \frac{\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2 + \gamma_3 A_3}{\gamma_1 A_1 + \gamma_3 A_3} \cdot$$

$$\cdot \exp\left[\gamma_2' \frac{\gamma_1 A_1 + \gamma_3 A_3}{\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2 + \gamma_3 A_3} \frac{1}{2f}\right] - \frac{\gamma_1 A_1}{\gamma_1 A_1 + \gamma_3 A_3} \quad . \qquad (34)$$

Theoretisch ergibt sich also, daß für zunehmende Konzentration A_3 die kürzerwellige Emission stärker gelöscht wird als die längerwellige Lumineszenz.

Die Benachteiligung der energiereicheren Rekombinationsprozesse mit wachsendem Killergehalt der Leuchtstoffe ist anschaulich folgendermaßen zu verstehen: Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Befreiung gehafteter Defektelektronen aus Zentren 2 und Retrapping, das sich laufend einzustellen versucht, wird um so stärker gestört, je höher die Löschzentrenkonzentration ist. Den quasifreien Löchern im Valenzband bietet sich mit den Killerniveaus eine vermehrte Zahl von Rekombinationszentren dar. Dadurch wird die Rate des Retrapping durch die Störstellen 2 herabgesetzt und folglich deren thermische Leerung intensiviert.

Die für die Strahlungsstärkeverhältnisse $Q_{bl,ge}$ (Bild 15) und $Q_{gr,ge}$ erhaltenen Resultate stimmen mit der Theorie überein. Auch bei Photolumineszenzuntersuchungen an Leuchtstoffen mit Fe-, Co- oder Ni-Zusätzen ist stets eine Begünstigung der längerwelligen Emission gefunden worden (z.B.[70]). Dagegen widerspricht die Blauverschiebung mit steigendem Co-Gehalt für die Verhältnisse $Q_{bl,gr}$ (Bild 16) den modellmäßigen Erwartungen. Wenn man beachtet, daß der Grund für die Änderung der Emissionsverteilung die unterschiedliche auslöschende Wirkung des Co auf die einzelnen Lumineszenzbanden ist, dann wird die Existenz eines zusätzlichen Effektes durch folgende experimentelle Tatsachen nahegelegt:

(1) Die Verschiebung der Emission zugunsten der blauen Cu-Bande wird mit wachsender Frequenz größer. Daraus wäre zu schließen, daß der Killereffekt in gleicher Richtung zunimmt entgegen den in Abschnitt 532 beschriebenen Ergebnissen.

(2) Die auslöschende Wirkung der Eisengruppenelemente geht zurück, wenn die Temperatur erniedrigt wird (Abschnitt 535). Damit sollte auch die Blauverschiebung infolge der Co-Dotierung abnehmen. Das wird jedoch experimentell nicht beobachtet (Bild 19).

Zur Erklärung des anomalen Verhaltens von $Q_{bl,gr}$ sei darauf hingewiesen, daß der Grenzwert R_∞ der Frequenzcharakteristika (Beziehungen (29), (32)) die Bestimmung von $\gamma_1 A_1/\gamma_2 A_2$ erlaubt. Bild 19 zeigt, daß dieses Verhältnis mit zunehmender Co-Konzentration kleiner wird. Co-haltige Elektroluminophore enthalten demnach von vornherein relativ mehr Cu-Störstellen mit blauer als mit grüner Emission im Vergleich zum entsprechend präparierten Co-freien Leuchtstoff. Offenbar wird durch die Killerdotierung der Einbau von Zentren mit blauer Emission gefördert und/oder die Ausbildung von Zentren mit grüner Emission behindert.

Man kann diesen Effekt formal eliminieren, indem man sich die $Q^{(k)}_{bl,gr}(f)$-Kurven des Bildes 16 parallel so in Ordinatenrichtung verschoben denkt, daß sie sich bei sehr hohen Feldfrequenzen mit der $Q^{(o)}_{bl,gr}(f)$-Kurve decken. Nach Beziehung (34) sollte in diesem Fall eine Beeinflussung der Strahlungsstärkeverhältnisse durch die Killerzusätze nicht auftreten. Tatsächlich zeigt sich dann bei den niedrigeren Frequenzen die zu erwartende Bevorzugung der grünen Bande mit wachsendem Co-Gehalt.

623 Die Bestimmung reaktionskinetischer Konstanten

Gelingt es, die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Frequenzabhängigkeiten der Modifikationsfaktoren oder der Strahlungsstärkeverhältnisse durch die Beziehung (27) genügend gut angenähert zu beschreiben, so können grundsätzlich alle in die Reaktionskinetik eingehenden Konstanten (E_1, E_2, γ_1, γ_2, γ_1', γ_2', A_1/A_2) ermittelt werden. Voraussetzung ist dabei, daß die Differenz E_1-E_2 der energetischen Lagen der an der Wechselwirkung beteiligten Niveaus im Bändermodell nicht groß gegen kT ist, weil dann das Rekombinationsverhältnis (27) praktisch nicht mehr von

E_1 abhängt. Dieser Fall wird experimentell meistens untersucht, so daß sich durch diese Methode nur beschränkt quantitative Aussagen gewinnen lassen.

Um die Funktion (27) den bei Temperaturen zwischen 78 °K und 333 °K gemessenen Frequenzabhängigkeiten des Strahlungsstärkeverhältnisses $Q^{(o)}_{bl,gr}$ (Bild 20) anzupassen, geht man am besten von den Grenzwerten aus, die für sehr hohe und für sehr niedrige Feldfrequenzen auftreten (Beziehungen (29), (30)). Sie erlauben die Bestimmung der Konstanten c_2, c_3 und $\gamma_1 A_1/\gamma_2 A_2$. Bei niedrigen Frequenzen deutet sich für die Meßkurve, die zur Temperatur 333 °K gehört, als Grenzwert

$$R_o = \frac{1}{1 + 1/c_2} \approx 0$$

an; das ist nach (30) insbesondere auch für die übrigen, bei tieferen Temperaturen aufgenommenen Frequenzcharakteristika zu erwarten. Daraus folgt

$$c_2 = (A_2/A_1)\cdot\exp\left[-(E_1-E_2)/kT\right] \approx 0 \quad \text{und} \quad E_1-E_2 \gg kT \quad ,$$

weil der Leuchtstoff Cu-Zentren mit blauer und grüner Emission in vergleichbaren Konzentrationen enthält. Bei hohen Frequenzen ist der Grenzwert

$$R_\infty = \frac{1}{c_3(1+c_2)}\cdot(c_2c_3+1) \approx \frac{1}{c_3} \approx 0{,}746 \quad ,$$

woraus sich $c_3 \approx 1{,}34$ und $\gamma_1 A_1/\gamma_2 A_2 \approx 0{,}34$ ergibt.

Die Aussage $c_2 \approx 0$ hat folgende physikalische Bedeutung: Die für die grüne Cu-Lumineszenz verantwortlichen Energieniveaus 1 liegen so hoch über der Valenzbandkante, daß ihre thermische Leerung im verwendeten Temperaturbereich bis herauf zu 333 °K vernachlässigt werden kann. Im thermischen Gleichgewicht der Verteilung ionisierter Rekombinationszentren befinden sich daher praktisch alle Defektelektronen in Cu-Störstellen mit grüner Emission.

Das Rekombinationsverhältnis (27) nimmt unter Berücksichtigung des Ergebnisses $c_2 \approx 0$ für die Frequenzcharakteristika des Strahlungsstärkeverhältnisses $Q^{(o)}_{bl,gr}$ die einfache Form

$$R_{1,2}(f,T) \approx \frac{1}{c_3} \cdot \exp(-c_1/2f) \tag{35}$$

an, wobei

$$c_1 = \frac{F' \cdot T^{3/2} \cdot \gamma_2 \cdot \exp(-E_2/kT)}{1 + \gamma_2 A_2 / \gamma_1 A_1} \tag{28}$$

($F' = 2 \cdot (2\pi \cdot m_p \cdot k)^{3/2}/h^3 \approx 2 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} · Grad$^{-3/2}$: Beziehung (18)). Setzt man in (35) für die Feldfrequenz speziell $f' = q \cdot c_1$ (q: beliebige Konstante), dann wird

$$R_{1,2}(f') \approx \frac{1}{c_3} \cdot \exp(-1/2q) = \text{const} \quad . \tag{36}$$

Variiert man nun bei den Messungen der Frequenzcharakteristika des Rekombinationsverhältnisses die Temperatur als Parameter und trägt die zur Ordinate (36) gehörenden Werte f', T in einer Darstellung $\ln (f'/T^{3/2}) = \Phi(1/T)$ auf, so hat man nach Beziehung (28) wegen

$$\ln (f'/T^{3/2}) = -\frac{E_2}{kT} + \frac{q \cdot F' \cdot \gamma_2}{1 + \gamma_2 A_2 / \gamma_1 A_1} \tag{37}$$

parallele Geraden mit dem Scharparameter q zu erwarten. Aus deren Steigungen läßt sich die Aktivatorenergie E_2 des energetisch niedriger über dem Valenzband liegenden Störterms 2 und aus deren Ordinatenachsenabschnitt der Übergangskoeffizient γ_2 bestimmen. In Bild 27 sind die der Kurvenschar des Bildes 20 entnommenen Wertepaare (f', T) für drei verschiedene q-Werte gemäß Beziehung (37) aufgetragen. Die daraus ermittelten Konstanten E_2 und γ_2 für das C u - Z e n t r u m mit b l a u e r Emission sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Als Mittelwerte ergeben sich:

$$E_2 \approx 0{,}13 \text{ eV} \; ; \quad \gamma_2 \approx 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \quad .$$

Nach (18) ist damit auch die Übergangswahrscheinlichkeit für die thermische Befreiung gehafteter Defektelektronen bestimmt:

$$\gamma_2' \approx 10^3 \text{ sec}^{-1} \quad (\text{für } T \approx 300\ ^{\circ}\text{K}) \quad .$$

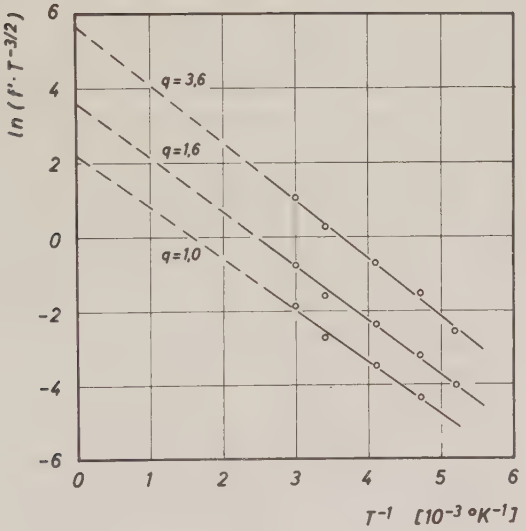

Bild 27: Darstellung $\ln (f'/T^{3/2}) = \Phi (1/T)$ entsprechend Beziehung (37) für Wertepaare (f', T) aus den Frequenzabhängigkeiten des Verhältnisses $Q^{(o)}_{bl,gr}$ (Bild 20)

q	$R_{1,2}(q \cdot c_1)$	E_2 [eV]	γ_2 [$cm^3 sec^{-1}$]
1,0	0,45	0,123	$2 \cdot 10^{-14}$
1,6	0,55	0,126	$4 \cdot 10^{-14}$
3,6	0,65	0,135	$2 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 4: Aus den Geraden $\ln (f'/T^{3/2}) = \Phi (1/T)$ (Bild 27) ermittelte Konstanten E_2 und γ_2

Die aus Untersuchungen der Photolumineszenz erhaltenen Aktivatorenergien E_2 sind gewöhnlich um mehrere Zehntel eV größer (z.B.[34]); für die Übergangskoeffizienten γ_2 und γ_2' ergeben sich im Mittel 10^{-9} $cm^3 \cdot sec^{-1}$ bzw. 10^{-3} sec^{-1} ($T \approx 300$ °K), doch treten Schwankungen um Größenordnungen auf. Über die Bestimmung reaktionskinetischer Konstanten unter Bedingungen der Feldanregung liegen bisher nur wenige Informationen vor. Interessant sind in diesem Zusammenhang Ergebnisse, die von FOCK und von ANTONOW-ROMANOWSKI und WINOKUROW beschrieben wurden: Untersuchungen an ZnS(Cu)-Phosphoren zeigten, daß das elektrische Feld die Wahrscheinlichkeit für die thermische Befreiung von Defektelektronen aus Löcherhaftstellen um fünf bis sechs Größenordnungen erhöht[68]; für den Termabstand vom Valenzband für das Zentrum mit g r ü n e r Cu-Emission ergab sich die geringe Energie von 0,33 eV[71]. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte für E_2 und γ_2' passen sehr gut zu diesen Resultaten.

Bei Vergleichen zwischen der Theorie und dem Experiment ist zu beachten, daß das der Reaktionskinetik der Störstellenwechselwirkung zugrunde liegende Modell nur ein sehr grobes Abbild der natürlichen Verhältnisse darstellt. Daher sollten die Ergebnisse für die reaktionskinetischen Konstanten nicht überbewertet werden. Wesentliche Vernachlässigungen in der Theorie, die quantitative Unterschiede hervorrufen können, sind z.B.:

(1) Die Verteilung der verschiedenartigen Störstellen im Kristallgitter ist inhomogen. Dadurch wird zu mehrfachem Retrapping thermisch befreiter Defektelektronen durch Zentren derselben Art Anlaß gegeben. Mikroskopische Beobachtungen haben manchmal ausschließlich blau oder grün emittierende Phosphorkristallite erkennen lassen.

(2) Das Feld entfernt Löcher aus den Lumineszenzgebieten. Sie kehren erst beim Feldwechsel zurück und tragen wenig zum Energietransport zwischen den Störstellen bei.

(3) Elektronenhaftstellen in den Lumineszenzzonen und die Trägheit der Elektrolumineszenzprozesse bewirken auch während des Ablaufs der Defektelektronenumverteilungen Rekombinationen der Leitungselektronen, wie z.B. die Gleichkomponente der Emission zeigt.

Diese Gesichtspunkte schließen eine Behinderung der Ladungsträgerumlagerungsprozesse zwischen den Störstellen ein. Ein Vergleich der Bilder 20 und 26 bestätigt, daß der Energietransport bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes der Verteilung ionisierter Störstellen bedeutend längere Zeit beansprucht als theoretisch zu erwarten ist.

63 Der Haftstellencharakter der Fe-, Co- und Ni-Zentren

Die Frequenz- und Temperaturabhängigkeiten der mittleren Elektrolumineszenz haben erwiesen, daß die Rekombinationszentren der Eisengruppenelemente an Prozessen der Ladungsträgerumlagerung zwischen Störstellen beteiligt sind. Die Auswertung der L e u c h t w e l l e n - und A n k l i n g u n t e r s u c h u n g e n (Abschnitt 54) gestattet darüberhinaus, eine Entscheidung über ihren H a f t s t e l l e n c h a r a k t e r zu treffen.

Aus den Anklingeigenschaften der Cu-Emission F e - und N i - haltiger ZnS-Elektroluminophore geht hervor (Bild 22), daß auch im nicht stationären Zustand während der ersten Perioden nach dem Einschalten des Wechselfeldes stets annähernd dasselbe Verhältnis k/a rekombinationsbereiter Killerzentren und Leuchtzentren in jeder Halbperiode geschaffen wird. Diese Tatsache ist nur unter der Vorstellung zu verstehen, daß sich die Fe- und Ni-Störstellen gleichzeitig mit den Cu-Zentren an der Autoionisation durch quasifreie Defektelektronen beteiligen, d.h. primär als L ö c h e r h a f t s t e l l e n (Umladung $2+ \longleftrightarrow 3+$) wirken (vgl. auch TITLE[46]). Da die Periodendauer durch ihre Steuerung der Ladungsträgerumverteilungen zwar das Verhältnis k/a, nicht aber dessen Konstanz im Verlauf des Anklingens ändert, sind Form und Dauer des Aufbaus der Emission Fe- und Ni-dotierter Elektroluminophore frequenzunabhängig.

Dagegen muß zur Deutung der Anklingeigenschaften der Elektrolumineszenz von ZnS(Cu;Co)-Leuchtstoffen angenommen werden, daß die C o - Störstellen primär E l e k t r o n e n h a f t -

s t e l l e n (Umladung 2+ ⟷ +) sind. Auch das Auftreten von Nebenmaxima in den Leuchtwellen und die Zunahme der relativen Strahlungsstärke der Gleichkomponente der Cu-Lumineszenz mit wachsendem Co-Gehalt der Leuchtstoffe sind als Beweise für den Elektronenhaftstellencharakter der Co-Störstelle zu werten (vgl. z.B. auch HOOGENSTRAATEN[34]). Um den Ablauf der Ladungsträgerprozesse während des Anklingvorgangs leichter übersehen zu können, wird zunächst vorausgesetzt, daß die Konzentrationen der pro Feldperiode über die Cu- und Co-Niveaus insgesamt rekombinierenden Elektronen bzw. Löcher von der ersten Halbperiode an konstant sind. Dadurch wird z.B. vom Einfluß zusätzlicher Haftstellen im Leuchtstoff sowie von einer möglichen Ladungsträgervervielfachung während des Anklingens abgesehen. Der Aufbau des stationären Leuchtens von ZnS(Cu;Co)-Elektroluminophoren läßt sich dann folgendermaßen verstehen:

(1) Vor dem Einschalten des elektrischen Feldes liegen nicht ionisierte Cu-Störstellen A und quasineutrale Co-Störstellen K in den Lumineszenzzonen vor (Bild 1; die Terme H und h entsprechen den effektiv-neutralen bzw. effektiv-negativen Co-Niveaus).

(2) In der ersten Halbperiode erfolgt die Bildung quasifreier Ladungsträger und deren räumliche Trennung im Feld. Die Defektelektronen werden a u s s c h l i e ß l i c h von nicht ionisierten A k t i v a t o r s t ö r s t e l l e n A gehaftet, weil der Übergangskoeffizient α für den Löchereinfang durch quasineutrale Co-Störstellen K als vernachlässigbar klein vorausgesetzt wird.

(3) In der zweiten Halbperiode kehren die Leitungselektronen in die Lumineszenzgebiete zurück und rekombinieren außer mit den vorher ionisierten Aktivatorzentren a a u c h mit den q u a s i n e u t r a l e n (leeren) C o - Z e n t r e n K. Das Rekombinationsverhältnis ist proportional der Konzentration rekombinationsbereiter Niveaus K und a und durch δK/βa gegeben. Die effektiv-negativ geladenen (gefüllten) Co-Störstellen k wirken im folgenden sekundär als Rekombinationszentren für Defektelektronen des Valenzbandes. Daher kann jetzt der zeit- und temperaturabhängige Energietrans-

port durch Ladungsträgerumlagerungen zwischen den ionisierten Cu-Störstellen und den effektiv-negativen Co-Störstellen einsetzen: $Cu^{o}_{eff} + Co^{-}_{eff} \longleftrightarrow Cu^{-}_{eff} + Co^{o}_{eff}$.

(4) Die in der dritten, fünften, usw. Halbperiode geschaffenen Defektelektronen verteilen sich stets proportional dem Konzentrationsverhältnis der gefüllten Co-Störstellen k und der nicht ionisierten Cu-Störstellen A auf diese Rekombinationszentren. Entsprechend rekombinieren in der vierten, sechsten, usw. Halbperiode die in die Lumineszenzgebiete zurückkehrenden Leitungselektronen proportional dem Konzentrationsverhältnis der leeren Co-Störstellen K und der ionisierten Cu-Störstellen a mit diesen Zentren.

Wird $n > p$ vorausgesetzt und angenommen, daß ein hinreichend intensiver Defektelektronentransport zwischen den Cu- und Co-Störstellen vorliegt (s.u.: Frequenzeinfluß), so wird die Verteilung der Löcher auf die Niveaus k und A wie auch die Verteilung der Elektronen auf die Niveaus K und a mit steigender Feldperiodenzahl immer mehr z u g u n s t e n d e r R e k o m b i n a t i o n e n ü b e r d i e C o - S t ö r t e r m e verschoben. Das kommt z.B. in der allmählichen Abnahme der modulierten Elektrolumineszenzstrahlungsstärke zum Ausdruck (Bild 23 b,c). Auch das Anwachsen des Co-Nebenmaximums im Lauf der Einstellung des stationären Leuchtens ist darauf zurückzuführen, denn dessen Strahlungsstärke wird mit wachsender Konzentration gefüllter Co-Niveaus größer. Die Zunahme der Übergänge über die Co-Störterme und die damit verbundene Verminderung der optischen Rekombinationen über den Aktivator kommen schließlich zum Stillstand, weil die Konzentration der Co-Zentren begrenzt ist. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn in jeder Feldperiode die Verteilung der Defektelektronen auf die Niveaus k und A gleich dem Verhältnis der Rekombinationen der Leitungselektronen über die Niveaus K und a geworden ist.

Es soll nun berücksichtigt werden, daß die Elektrolumineszenzemission in jeder Halbperiode nicht vom Anregungsbeginn an konstant ist, sondern erst nach einiger Zeit ihren stationären Wert erreicht (Bild 23 a). Aus der Überlagerung dieser Lumineszenzzunahme und der gleichzeitigen Abnahme der Emission durch

die Rekombinationen über die Co-Niveaus resultiert ein M a - x i m u m der Strahlungsstärke während des Aufbaus des stationären Leuchtens (Bild 23 b,c), dessen Lage durch die Zeitkonstanten beider Vorgänge festgelegt ist.

Der Einfluß, den die F e l d f r e q u e n z auf die Anklingeigenschaften der Emission von ZnS(Cu;Co)-Elektroluminophoren hat (Bild 24), läßt sich durch die zeitabhängige Defektelektronenumlagerung zwischen ionisierten Cu- und effektiv-negativen Co-Zentren erklären. Da der Ladungsträgertransport zwischen den Störstellen mit steigender Frequenz zunehmend behindert wird, erfolgt die beschriebene Abnahme der optischen Rekombinationen im Lauf der Einstellung des stationären Leuchtens immer langsamer, und die Verteilung der Rekombinationsprozesse im Gleichgewicht wird zugunsten der optischen Übergänge verschoben. Infolgedessen erscheint das Emissionsmaximum der modulierten Elektrolumineszenz z e i t l i c h s p ä t e r , und seine Strahlungsstärke wird im Verhältnis zur Elektrolumineszenzstrahlungsstärke im stationären Zustand k l e i n e r , wenn man die F e l d f r e q u e n z e r h ö h t (Bild 24: Einhüllkurven des bei 100 Hz, 200 Hz und 300 Hz registrierten Anklingens). Bei einer Grenzfrequenz f_1 hat der Löchertransport schließlich so weit abgenommen, daß sich das Verhältnis der Rekombinationen der Leitungselektronen über die Niveaus a und K während des Anklingens nicht mehr zugunsten der Übergänge über die Co-Störterme verlagert, sondern in jeder Periode annähernd k o n s t a n t ist. In diesem Sonderfall unterscheiden sich die Emissionsstrahlungsstärken des Co-haltigen und des entsprechenden Co-freien Elektroluminophors in jeder Halbperiode nur um einen konstanten Faktor (Bild 24: $f_1 \approx 400$ Hz). Oberhalb der Feldfrequenz f_1 hat sich die Leerung von Niveaus k durch quasifreie Defektelektronen gegenüber der Füllung von Niveaus K mit Leitungselektronen infolge der Behinderung des Löchertransportes so verringert, daß die Konzentration ionisierter Cu-Störstellen im Lauf des Anklingens immer g r ö ß e r wird. Die optischen Rekombinationen nehmen in dem Maße zu, wie sich die Konzentration der leeren Co-Haftstellen erschöpft. Für die Anregung im Feldfrequenzbereich $f > f_1$ ist also die L u m i n e s z e n z l ö - s c h u n g durch die Co-Störstellen gerade i n d e n e r -

sten Feldperioden besonders groß und nimmt im weiteren Verlauf des Anklingens bis zu einem Grenzwert ab (im Gegensatz zur Anregung bei Feldfrequenzen $f < f_1$). Daher erfolgt jetzt der Aufbau des stationären Leuchtens streng monoton und träger als das Anklingen der Elektrolumineszenz des Co-freien Leuchtstoffs (Bild 24: Einhüllkurven des bei 500 Hz und 1 kHz registrierten Anklingens).

64 Eine Bemerkung zur Stoß-Ionisations-Anregung

Die Elektrolumineszenzerscheinungen an Cu-aktivierten ZnS-Phosphoren sind bisher meistens mit der Stoß-Ionisations-Theorie gedeutet worden in Verbindung mit dem SCHÖN-KLASENS schen Cu-Störstellenmodell. Dieses ordnet den Zentren mit blauer und grüner Cu-Emission Niveaus in der verbotenen Zone des Bändermodells zu, deren energetische Abstände vom Leitungsband der emittierten Energie entsprechen.

Die Beziehung $L = B \cdot \exp(-C \cdot U^{-1/2})$, die die Meßergebnisse für die Spannungsabhängigkeiten der blauen und grünen Cu-Emission beschreibt, läßt sich mit der Stoß-Ionisations-Theorie begründen (Abschnitt 52). Die Konstante C ist nach Ausdruck (3) bei vorausgesetzter direkter Stoßanregung der Leuchtzentren dem energetischen Abstand zwischen Leitungsband und Aktivatorniveau proportional. Wird außerdem das SCHÖN-KLASENSsche Cu-Störstellenmodell als gültig angenommen, so sollte $C_{bl} > C_{gr}$ erwartet werden. Diese Folgerung steht im Widerspruch zum experimentellen Ergebnis (4) $C_{bl} = C_{gr}$. Es ist zu schließen, daß der energetische Abstand zwischen Leitungsband und Aktivatorniveau für die Elektrolumineszenzanregung nicht von Bedeutung ist. Diese Aussage wurde auch durch Untersuchungen von LEHMANN[72] an ZnSCdS(Cu)-Systemen mit variiertem CdS-Anteil nahegelegt.

MATTLER und CEVA[63] umgingen den aufgezeigten Widerspruch, indem sie ihre Ergebnisse für die Spannungsabhängigkeiten der blauen und grünen Cu-Emission in einem von G. und D. CURIE[73]

vorgeschlagenen Modell interpretierten. Die Cu-Störstellen mit blauer bzw. grüner Lumineszenz werden dabei als Donator-Akzeptor-Assoziate mit demselben Fundamentalniveau über dem Valenzband und unterschiedlicher energetischer Lage der Donatorniveaus unter dem Leitungsband angesehen. Die Deutung der Ergebnisse dieser Arbeit für die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerumverteilung zwischen den Cu-Störstellen bereitet jedoch im CURIEschen Modell erhebliche Schwierigkeiten.

Will man sowohl an der Stoß-Ionisations-Theorie als auch am SCHÖN-KLASENSschen Cu-Störstellenmodell festhalten, so bietet sich an, die Elektronenstoßprozesse nicht an den Zentren selbst, sondern im G r u n d g i t t e r anzunehmen. Für eine Grundgitteranregung spricht, daß den Leitungselektronen mit den Kristallbausteinen eine um Größenordnungen höhere Konzentration von Stoßpartnern zur Verfügung steht im Vergleich zu den Aktivatorstörstellen. Andererseits sind solche Prozesse unwahrscheinlich, weil der Wirkungsquerschnitt für die Wechselwirkung zwischen quasifreien Elektronen und Grundgitteratomen sehr klein ist. An Stelle der Grundgitteranregung ist auch denkbar, daß die Stoßprozesse an Kristallstörstellen einheitlicher energetischer Lage wenig über dem Valenzband stattfinden, die keine Beziehung zu den Lumineszenzzentren haben. Auf die Existenz solcher Störstellen kann aus der Kantenemission geschlossen werden (z.B.[74]). Erschöpfende Auskunft dürften aber erst Elektrolumineszenzuntersuchungen bei sehr tiefen Temperaturen geben.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die Energieübertragung zwischen Rekombinationszentren durch quasifreie Ladungsträger bei der Elektrolumineszenz zu untersuchen. Die Anregung von Leuchtstoffen mit elektrischen Wechselfeldern ist hierfür besonders geeignet, weil sie mit einer periodischen räumlichen Trennung der Leitungselektronen von den Gebieten mit ionisierten Störstellen verbunden ist. Während der Dauer der Trennung können langsame Ladungsträgerumverteilungen zwischen den Zentren ungestört durch Rekombinationsprozesse der Leitungselektronen ablaufen.

Als Untersuchungssubstanzen wurden mikrokristalline ZnS-Elektroluminophore präpariert, die für die Aktivatoren Cu und Mn charakteristische Emissionsbanden zeigten. Außerdem enthielten die Leuchtstoffe Zusätze der Killerelemente Fe, Co und Ni in Konzentrationsstufen zwischen $3 \cdot 10^{-7}$ g/g ZnS und 10^{-3} g/g ZnS.

Die Untersuchungen, die integrierend und oszillographisch durchgeführt wurden, lieferten im wesentlichen folgende Ergebnisse:

(1) Die Elektrolumineszenzlöschung durch Fe-, Co- und Ni-Zentren (definiert als Verhältnis der Emissionsstrahlungsstärken des killerhaltigen und des entsprechenden killerfreien Leuchtstoffs) ist feldstärkeunabhängig. Auch die Zusammensetzung des Emissionsspektrums aus der blauen und grünen Cu-Lumineszenz ändert sich nicht, wenn die Spannung am Leuchtkondensator variiert wird. Eine Abweichung ergibt sich jedoch für die Emissionsspektren von Phosphoren, die zusätzlich mit Mn dotiert sind: Mit zunehmender Feldstärke werden die Rekombinationen über die Cu-Störterme relativ zu den Übergängen, die zur Mn-Lumineszenz führen, bevorzugt.

(2) Die Abhängigkeiten der Elektrolumineszenzlöschung und der spektralen Emissionsverteilung von der Frequenz des anregenden Wechselfeldes lassen sich in drei Abschnitte einteilen. Für hinreichend kurze und hinreichend lange Periodendauern

ist die Verteilung der Rekombinationen in jeder Feldperiode auf die einzelnen Störstellenarten (Leuchtzentren des Cu, Mn; Löschzentren des Fe, Co, Ni) frequenzunabhängig. Dazwischen nimmt die Lumineszenzausbeute pro Feldperiode von killerhaltigen Leuchtstoffen mit steigender Feldfrequenz zu, und die spektrale Verteilung der Elektrolumineszenz verschiebt sich zugunsten der jeweils kürzerwelligen Emission.

(3) Auch bei Temperaturerniedrigung geht die Lumineszenzlöschung durch die Rekombinationszentren der Eisengruppenelemente zurück. Zugleich wird die längerwellige Emission von Mehrbandenphosphoren gegenüber der jeweils kürzerwelligen Emission benachteiligt. Für genügend tiefe Temperaturen ergibt sich ein Grenzwert, bei dem die Elektrolumineszenzlöschung und die Verhältnisse der Strahlungsstärken der Einzelbanden frequenzunabhängig sind. Dieser stellt gerade denjenigen Grenzwert dar, der für hinreichend kurze Periodendauern auftritt, wenn die Frequenzcharakteristika der Lumineszenzlöschung bzw. der Strahlungsstärkeverhältnisse bei höheren Temperaturen gemessen werden.

(4) Die zusätzliche Dotierung der ZnS-Elektroluminophore mit Fe oder Ni hat praktisch keinen Einfluß auf die Eigenschaften des Anklingens der Cu-Lumineszenz während der ersten Perioden nach dem Einschalten des Feldes. Dagegen wird beim Aufbau des stationären Leuchtens Co-haltiger Leuchtstoffe ein Maximum der Strahlungsstärke durchlaufen, wenn die Frequenz des anregenden Feldes einen Grenzwert nicht überschreitet; für höhere Feldfrequenzen erfolgt das Anklingen der Emission streng monoton und träger als der Lumineszenzaufbau für den entsprechenden Co-freien Elektroluminophor. Als Folge zusätzlicher Co-Dotierung tritt außerdem in jeder Halbperiode ein Nebenmaximum in den Leuchtwellen der Cu-Emission auf, und die Strahlungsstärke des konstanten Untergrundes der im Rhythmus des Wechselfeldes modulierten Elektrolumineszenz wird erhöht.

Die Ergebnisse lassen sich unter der Annahme eines Energietransportes zwischen den verschiedenartigen Rekombinationszentren erklären. Die Anregung führt zunächst zu einem Konzentra-

tionsverhältnis rekombinationsbereiter Zentren, das nicht dem thermischen Gleichgewicht entspricht, sondern dem Konzentrationsverhältnis der verschiedenartigen Störstellen im Kristall proportional ist. Dadurch werden diejenigen Störstellen, die energetisch flacher über dem Valenzband liegen, auf Kosten der energetisch höher gelegenen bevorzugt ionisiert. Das thermische Gleichgewicht stellt sich erst langsam durch eine D e f e k t e l e k t r o n e n u m v e r t e i l u n g zwischen den Störstellen ein. Dieser Vorgang ist frequenzabhängig, denn die Zeitkonstante für die Umlagerung konkurriert mit der Periodendauer des anregenden Wechselfeldes. Da die Wahrscheinlichkeit für die thermische Befreiung gehafteter Defektelektronen bei Abkühlung der Leuchtstoffe rasch abnimmt, sind die Lage des Gleichgewichtes und die Geschwindigkeit seiner Einstellung temperaturabhängig. Durch die räumliche Trennung der Ladungsträger im Feld unmittelbar nach der Anregung wird das Konzentrationsverhältnis rekombinationsbereiter Zentren nicht von der Dichte angeregter Ladungsträger und damit von der Feldstärke beeinflußt.

Die Defektelektronenumverteilung zwischen Störstellen im Kristall bei Feldanregung wird unter vereinfachenden Annahmen reaktionskinetisch durchgerechnet. Es ergibt sich eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Ergebnissen.

Die Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Elektrolumineszenz erlauben, eine Entscheidung über den Störstellencharakter der Killerelemente zu treffen. Fe und Ni bilden in den untersuchten Leuchtstoffen Rekombinationszentren, die primär als Löcherhaftstellen wirken. Dagegen ruft die Dotierung der Elektroluminophore mit Co Störterme unter dem Leitungsband hervor, die primär Elektronenhaftstellen sind.

8 LITERATUR

(1) E.I. ADIROWITSCH: "Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle", Akademie-Verlag, Berlin 1953

(2) B. GUDDEN, R.W. POHL: Z. Phys. 2, 192 (1920)

(3) G. DECHENE: C. R. Acad. Sci. 201, 139 (1935)

(4) G. DESTRIAU, M. DESTRIAU: Meeting of the Electrochem. Soc., Chicago (1954)

(5) O.W. LOSSEW: Telegrafia i Telefonia 18, 61 (1923)

(6) G. DESTRIAU: J. Chim. Phys. 33, 587 (1936)

(7) F. MATOSSI: "Elektrolumineszenz und Elektrophotolumineszenz", Vieweg, Braunschweig 1957

(8) D. HAHN: Ergebn. exakt. Naturwiss. 31, 1 (1959)

(9) H.K. HENISCH: "Electroluminescence", Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris 1962

(10) H.F. IVEY: "Electroluminescence and Related Effects", Academic Press, New York, London 1963

(11) D.I. BLOCHINZEW: Ber. d. Ak. d. W. d. UdSSR 2, 76 (1934)

(12) M. SCHÖN: Physikal. Z. 39, 940 (1938)

(13) N. RIEHL, M. SCHÖN: Z. Phys. 114, 682 (1939)

(14) W. SCHOTTKY, F. STÖCKMANN: "Halbleiterprobleme I", Vieweg, Braunschweig 1954

(15) I. BROSER, R. BROSER-WARMINSKY: Ann. Phys. (6) 16, 361 (1955)

(16) A.L. ROSE: RCA Rev. 12, 362 (1951)

(17) G. DESTRIAU: Phil. Mag. (7) 38, 700, 774, 880 (1947)

(18) D. CURIE: J. Phys. Radium 14, 510, 672 (1953)

(19) W.W. PIPER, F.E. WILLIAMS: Phys. Rev. 87, 151 (1952)
Phys. Rev. 98, 1809 (1955)

(20) P. ZALM: Philips Res. Rep. 11, 353, 417 (1956)

(21) A.G. FISCHER: J. Electrochem. Soc. 110, 733 (1963)

(22) W.A. THORNTON: J. Electrochem. Soc. 108, 636 (1961)

(23) Z. BODO, J. WEISZBURG: Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 10, 341 (1959)

(24) N. RIEHL, H. ORTMANN: Z. Phys. Chem. A 188, 109 (1941)

(25) H.A. KLASENS, W. RAMSDEN, CHOW QUANTIE: J. Opt. Soc. Am. 38, 60 (1948)

(26) N.R. NAIL, F. URBACH, D. PEARLMAN: J. Opt. Soc. Am. 39, 690 (1949)

(27) S. ROBERTS, F.E. WILLIAMS: J. Opt. Soc. Am. 40, 516 (1950)

(28) N. ARPIARIAN: C. R. Acad. Sci. 230, 1948 (1950)

(29) N. ARPIARIAN, D. CURIE: C. R. Acad. Sci. 234, 75 (1952)

(30) W. HOOGENSTRAATEN, H.A. KLASENS: J. Electrochem. Soc. 100, 366 (1953)

(31) R. BUBE, S. LARACH, R. SHRADER: Phys. Rev. 92, 1135 (1953)

(32) N. ARPIARIAN: J. Phys. Radium 17, 674 (1956)

(33) G. GERGELY: J. Phys. Radium 17, 679 (1956)

(34) W. HOOGENSTRAATEN: Philips Res. Rep. 13, 575 (1958)

(35) B. GOLDSTEIN, J.J. DROPKIN: J. Electrochem. Soc. 106, 682 (1959)

(36) P. GOLDBERG: J. Electrochem. Soc. 106, 948 (1959)

(37) W. LEHMANN: Phys. Rev. 101, 489 (1956)

(38) M. SCHÖN: Z. Phys. 119, 463 (1942)
Ann. Phys. (6) 3, 333 (1948)

(39) H.A. KLASENS: Nature 158, 306 (1946)

(40) G.F.J. GARLICK, M.J. DUMBLETON: Proc. Phys. Soc. B 67, 442 (1954)

(41) M.E. WISE, H.A. KLASENS: J. Opt. Soc. Am. 38, 226 (1948)

(42) H.A. KLASENS, M.E. WISE: Nature 158, 483 (1946)

(43) M. SCHÖN: Z. Naturforschg. 6a, 251 (1951)

(44) F.A. KRÖGER: Dissertation Amsterdam (1940)

(45) H. GOBRECHT, H.-E. GUMLICH: Z. Phys. 158, 226 (1960)

(46) R. TITLE: Bull. Am. Phys. Soc., Series 2 7, 88 (1962)

(47) P.M. JAFFE: Mündliche Mitteilung an H.-E. GUMLICH (1963)

(48) H. MCMASTER: US-Patent 2429 420 (1947)

(49) P. ZALM, G. DIEMER, H.A. KLASENS: Philips Res. Rep. 9, 81 (1954)

(50) W. LEHMANN: Bull. Am. Phys. Soc., Series 2 1, 113 (1956)

(51) W. LEHMANN: J. Electrochem. Soc. 107, 657 (1960)

(52) A.G. FISCHER: J. Electrochem. Soc. 109, 1043 (1962)

(53) N. RIEHL: "Halbleiter und Phosphore", Vieweg, Braunschweig 1958

(54) H. GOBRECHT, H. NELKOWSKI, P. ALBRECHT: Z. Naturforschg. 16a, 857 (1961)

(55) W. VAN GOOL, A.P. CLEIREN: Philips Res. Rep. 15, 238 (1960)

(56) I. BROSER, H.-J. SCHULZ: J. Electrochem. Soc. 108, 545 (1961)

(57) N. RIEHL, R. SIZMANN: Intern. Conf. on Luminescence, New York (1961)

(58) M. BANCIE-GRILLOT, E. GRILLOT: C. R. Acad. Sci. 254, 1605 (1962)

(59) R. BOWERS, N.T. MELAMED: Phys. Rev. 99, 1781 (1955)

(60) E. GRILLOT: J. Phys. Radium 17, 627 (1956)

(61) P. ZALM, G. DIEMER, H.A. KLASENS: Philips Res. Rep. 10, 205 (1955)

(62) G.F. ALFREY, J.B. TAYLOR: Proc. Phys. Soc. B 68, 775 (1955)

(63) J. MATTLER, T. CEVA: Intern. Conf. on Luminescence, New York (1961)

(64) W.A. THORNTON: Phys. Rev. 102, 38 (1956)

(65) H. BRÜGGEMANN: Diplom-Arbeit TU Berlin (1961)

(66) H.S. SOMMERS Jr., R.E. BERRY, I. SOCHARD: Phys. Rev. 101, 987 (1956)

(67) W. SCHOTTKY: Z. Elektrochem. 45, 33 (1939)

(68) M.W. FOCK: Optics and Spectr. 11, 50 (1961)

(69) J. ROUX: J. Phys. Radium 17, 813 (1956)

(70) E.F. APPLE: Intern. Conf. on Luminescence, New York (1961)

(71) W.W. ANTONOW-ROMANOWSKI, L.A. WINOKUROW: Opt. i Spektr. 1, 71 (1956)

(72) W. LEHMANN: J. Electrochem. Soc. 110, 759 (1963)

(73) G. CURIE, D. CURIE: J. Phys. Radium 21, 127 (1960)

(74) L.S. PEDROTTI, D.C. REYNOLDS: Phys. Rev. 120, 1664 (1960)

LEBENSLAUF

Am 25. Januar 1937 bin ich in Weißenburg/Bayern als Sohn des Diplom-Ingenieurs Richard Moser und seiner Ehefrau Antonie geboren.

In den Jahren 1943 bis 1951 besuchte ich Volks- und Grundschulen in Weiden/Oberpfalz, Regensburg und Berlin-Friedenau, ab 1951 den mathematisch-naturwissenschaftlichen und neusprachlichen Zweig der Friedrich-Ebert-Schule in Berlin-Wilmersdorf. Hier legte ich im Frühjahr 1956 die Reifeprüfung ab.

Zum Sommersemester 1956 ließ ich mich an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin immatrikulieren. Ich studierte in den Fachrichtungen Physik, Chemie und Mathematik. Im März 1960 bestand ich die Vorprüfung zur Diplom-Prüfung in Physik. Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren I. Broser, A. Dinghas, K.P. Grotemeyer, R. Honerjäger, K.F. Jahr, H. Lassen, W. Lautsch, G. Ludwig, H.H. Ostmann, M. Päsler, P.W. Schenk, A. Stöhr und K. Ueberreiter.

Seit dem Frühjahr 1961 bin ich Doktorand von Herrn Prof. Dr. E. Ruska im Institut für Elektronenmikroskopie am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem. Die Dissertation wurde in der Abteilung für Halbleiterphysik, die von Herrn Prof. Dr. I. Broser geleitet wird, angefertigt.